JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE, R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 442.

MIT 1 ABBILDUNG.

1925

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1925.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt des 442. Bandes.

Seite

Fischer, Hans, und Josef Klarer, Synthese der Xanthopyrrolcarbonsäure. 3. Mitteilung über Aufbau der sauren Spaltprodukte des Blutfarbstoffs 1

Windaus, A., und A. Bohne, Die thermische Zersetzung der γ- und δ-Ketonsäuren und ihrer Ester 7

Anschütz, Richard, Hans Aschenberg, Heinrich Kuckertz, Fritz Krone, Karl Riepenkröger † und Carl Zerbe, Über die wechselseitige Umlagerung der isomeren O- und N-Acoyl-salicylsäureamide, sowie über die Konstitution der Acoyl-salicoylimid-salze 18

Hess, Kurt, und Wilhelm Weltzien, Über Trimethylcellulose A und ihre Spaltung. (XI. Mitteilung über Cellulose) 46

Rupe, H., Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

XVIII. Rinderknecht, Robert, Der Einfluß der dreifachen Bindung 61

XIX. Vonaesch, Fritz, Der Einfluß der dreifachen Bindung . 74

Straus, Fritz, und Maximilian Ehrenstein, Über Versuche zur Darstellung des Diphenyl-styryl-carbinols und über die Konstitution des dimeren Triphenyl-allens 93

Wedekind, E., Das Aktivierungsproblem bei quartären Ammoniumbasen mit einer Doppelbindung am Stickstoff. (58. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom) 119

Fromm, E., Abkömmlinge des Cyanamids 130

Fromm, Emil, und Alfred Trnka, Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 4- und 1-Phenylthiosemicarbazid 150

Eller, Wilhelm, Studien über Huminsäuren. VII. Einige Eigenschaften und Reaktionen der Huminsäuren und Humine 160

Meisenheimer, Jakob, Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen. II 180

Claisen, L., Über C-Alkylierung (Kernalkylierung) von Phenolen . 210

Goldschmidt, Stefan, und Fritz Christmann, Zur Konstitution der Nitrosoverbindungen 246

Fries, K., Zur Kenntnis des Oxindigos. (2. Mitteilung) 254

Vixseboxse, H., Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht von Isomeren. Mit 1 Figur im Text 306

Freudenberg, Karl, Hans Fikentscher u. Wilhelm Wenner, Die Konstitution des Catechins. 19. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen 309

Berichtigungen 322

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Anschütz, R., H. Aschenberg, H. Kuckerts, F. Krone, K. Riepenkröger † und C. Zerbe 18.
Aschenberg, H. siehe Anschütz.
Bohne, A. siehe Windaus.
Christmann, F. sie Goldschmidt.
Claisen, L. 210.
Ehrenstein, M. siehe Straus.
Eller, W. 160.
Fikentscher, H. siehe Freudenberg.
Fischer, H. und J. Klarer 1.
Freudenberg, K., H. Fikentscher und W. Wenner 309.
Fries, K. 254.
Fromm, E. 130.
Fromm, E. und A. Trnka 150.
Goldschmidt, St. und F. Christmann 246.
Hess, K. und W. Weltzien 46.
Klarer, J. siehe Fischer.
Krone, F. siehe Anschütz.
Kuckerts, H. siehe Anschütz.
Meisenheimer, J. 180.
Riepenkröger, K. siehe Anschütz.
Rinderknecht, R. siehe Rupe.
Rupe, H. und R. Rinderknecht 61.
Rupe, H. und F. Vonaesch 24.
Straus, F. und M. Ehrenstein 93.
Trnka, A. siehe Fromm.
Vixseboxse, H. 306.
Vonaesch, F. siehe Rupe.
Wedekind, E. 119.
Weltzien, W. siehe Hess.
Wenner, W. siehe Freudenberg.
Windaus, A. und A. Bohne 7.
Zerbe, C. siehe Anschütz.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

442. Band.

Synthese der Xanthopyrrolcarbonsäure;

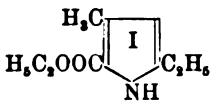
von *Hans Fischer* und *Josef Klarer*.

3. Mitteilung über Aufbau der sauren Spaltprodukte des Blutfarbstoffs.

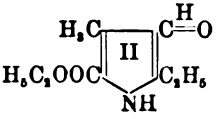
[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 9. Dezember 1924.)

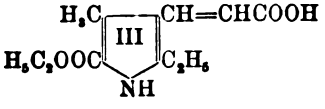
O. Piloty und E. Dormann[1]) haben bei der reduzierenden Spaltung des Blutfarbstoffs die Xanthopyrrolcarbonsäure isoliert. Nach diesen Autoren ist die Säure eine 2-Äthyl-4-methylpyrrol-3-propionsäure (IV).



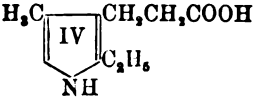
I



II



III



IV

Die Säure ist also isomer mit der Phyllopyrrolcarbonsäure (Trimethylpyrrol-β-propionsäure), von der sie sich jedoch durch den Schmelzpunkt scharf unterscheidet. Der Schmelzpunkt der Xanthopyrrolcarbonsäure ist 110°, während die Phyllopyrrolcarbonsäure bei 88° schmilzt. Die Ausbeute an Xanthopyrrolcarbonsäure aus Blutfarbstoff beträgt nach Piloty, Stock und Dormann nur 0,6 Proc. Trotzdem bietet die Säure ein beträchtliches theoretisches Interesse. Man kann in ihrem Vorkommen einen Beweis erblicken für die von Willstätter angenommene Brücke C=C, die nach diesem Autor die vier Pyrrolkerne des

[1]) B. 46, 1002 (1913); A. 406, 343 (1914).

Digitized by Google

Blutfarbstoffs verknüpft. Eine Bestätigung der angenommenen Konstitution der Xanthopyrrolcarbonsäure durch Synthese ist deshalb sehr wichtig.

Wir haben die Säure auf demselben Wege gewonnen wie die vor kurzem beschriebene Phyllopyrrolcarbonsäure[1]) bzw. Kryptopyrrolcarbonsäure.[2]) In 2-Äthyl-4-methylpyrrol wurde zunächst nach Grignard ein Carbäthoxyrest eingeführt und so Pyrrol I erhalten. Die Umsetzung dieses zum 2-Äthyl-3-formyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol II mit Hilfe von wasserfreier Blausäure machte keine weiteren Schwierigkeiten, ebensowenig die Umsetzung zur 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrolacrylsäure (III). Auch die Reduktion der Säure zur gesättigten carbäthoxylierten Xanthopyrrolcarbonsäure vollzieht sich mit Hilfe von Natriumamalgam glatt. Die Absprengung des α-Carbäthoxyrestes führten wir dann wie bei der Synthese der Kryptopyrrolcarbonsäure mit Hilfe von Jodwasserstoff durch und erhielten die freie Xanthopyrrolcarbonsäure in reinem krystallisiertem Zustand. Sie ist gegen den Sauerstoff der Luft außerordentlich empfindlich und färbt sich sehr schnell rot. Eigentümlich ist die Ehrlichsche Aldehydreaktion dieser Säure. Primär entsteht eine intensive Rotfärbung mit dem charak teristischen spektroskopischen Befund (1 Streifen im Gelb-Grün), die dann sehr bald nach 1—2 Stunden in tiefblau übergeht; und dabei beobachtet man dann spektroskopisch einen Streifen im Rot von ähnlicher Lage wie ihn das Hämatin zeigt, und einen weiteren im Blau. Auch in Alkohol zersetzt sich die Säure sehr schnell und es erscheint das Urobilinspektrum. Wir beabsichtigen, die offenbar außerordentlich reaktionsfähige Säure zu weiteren Synthesen zu benützen. Der Schmelzpunkt der Säure stimmt mit dem von Piloty angegebenen so scharf überein, daß es schwer hält, an der Identität der beiden Körper zu zweifeln. Indessen ist zwischen den beiden Pikraten keine absolute Übereinstimmung und es ist deshalb notwendig, die Xanthopyrrolcarbonsäure nochmals aus Blutfarbstoff zu isolieren, eine Untersuchung, die mit Herrn R. Müller im Gange ist.

Den 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd charak-

---

[1]) Fischer mit Nenitzesku, A. 439, 176 (1924).
[2]) Fischer mit Weiß, B. 57, 602 (1924).

Digitized by Google

terisierten wir weiter durch das schön krystallisierende Oxim sowie die Kondensationsprodukte mit Hippursäure bzw. Rhodanin. Auch das Kondensationsprodukt mit Cyanessigsäure krystallisiert schön. Versuche, von hier aus zur gesättigten Nitrilcarbonsäure zu gelangen, haben noch nicht zum Ziel geführt, werden aber fortgesetzt.

Die Synthese der homologen 4,5-Dimethyl-2-äthyl-3-propionsäure, deren Vorkommen im Säuregemisch der Blutfarbstoffspaltprodukte Piloty auch noch in Betracht zieht, ist mit Herrn Wallach bis zur Acrylsäure, Schmelzp. 176°, vollendet. (Schmelzpunkt des 4,5-Dimethyl-2-äthyl-3-formylpyrrols 128°.)

Zu dieser Untersuchung standen uns Mittel der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle ehrerbietigst.

Versuche.

2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol (I).

In bekannter Weise wird aus 6 g Bromäthyl und 1,4 g Magnesium eine Grignardlösung hergestellt. In Stickstoffatmosphäre tropft man sodann 3,2 g 2-Äthyl-4-methylpyrrol ein. Anfangs tritt eine sehr energische Reaktion ein, die bald nachläßt. Nach Beendigung werden 4,5 g Chlorkohlensäureester vorsichtig zugegeben, weil auch hier die Reaktion anfangs sehr heftig ist. Zum Schluß läßt man noch 3 Stunden auf dem Wasserbad stehen und erhält so eine braungrüne Lösung, welche unter Eiskühlung mit gut gekühlter gesättigter Chlorammoniumlösung allmählich zersetzt wird. Das Pyrrol wird mit Äther dem Sirup entzogen und mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther sodann im Vakuum abdestilliert. Das Carbäthoxypyrrol krystallisiert bald und wird aus Alkohol in farblosen Krystallen erhalten. Schmelzp. 74°. Ausbeute 88 Proc.

0,0835 g Subst: 0,2026 g CO_2, 0,622 g H_2O. — 0,0987 g Subst.: 6,7 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$	Ber. C 66,29	H 8,28	N 7,73
	Gef. „ 66,20	„ 8,34	„ 7,62.

Digitized by Google

2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd (II).

3,2 g 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol werden in wenig absolutem Äther gelöst und dazu 3 ccm wasserfreie Blausäure gegeben. In diese Lösung wird unter guter Eiskühlung sorgfältig getrocknetes HCl-Gas in langsamem Strome eingeleitet. Nach einigen Stunden scheidet sich das salzsaure Imin in weißen Flocken aus. Nach Stehenlassen über Nacht unter Feuchtigkeitsabschluß hat sich eine derbe Krystallmasse abgeschieden und nach Abdampfen des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum versetzt man allmählich unter Eiskühlung mit kaltem Wasser, filtriert von etwaigen Verunreinigungen ab und erwärmt das Filtrat auf dem Wasserbad auf etwa 65°. Es scheidet sich alsbald der Aldehyd in schönen Krystallen aus, die nach dem Erkalten abfiltriert werden. Er wird aus heißem Wasser mit wenig Alkohol umkrystallisiert und so in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 98° erhalten. Ausbeute etwa 70 Proc.

0,1072 g Subst.: 0,2476 g CO_2, 0,0679 g H_2O. — 0,0851 g Subst.: 5,0 ccm N (19°, 723 mm)

$C_{11}H_{15}O_3N$	Ber. C 63,15	H 7,17	N 6,69
	Gef. „ 63,02	„ 7,09	„ 6,53.

2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure (III).

Man löst molekulare Mengen Aldehyd und Malonsäure in 2 Mol. Piperidin und erhitzt auf dem Wasserbade etwa $^3/_4$ Stunden unter öfterem Umrühren. Die Reaktion findet unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung statt und schließlich wird eine zähe gelbe Masse erhalten, die in stark verdünnter Natronlauge sich größtenteils löst. Man filtriert von den ungelösten Schmieren ab und säuert mit verdünnter Schwefelsäure schwach an. Es fällt sofort die ungesättigte Säure in gelben Flocken aus. Diese wird scharf abgesaugt, mit wenig Wasser zur Entfernung der Schwefelsäure gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Acrylsäure ist unbeständig und wird an der Luft rasch dunkelrot gefärbt. Die Aldehydreaktion ist von violetter Farbe. Schmelzp. 240°.

0,0992 g Subst.: 0,2255 g CO_2, 0,0613 g H_2O. — 0,1025 g Subst.: 5,0 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{13}H_{17}O_4N_1$	Ber. C 62,15	H 6,77	N 5,61
	Gef. „ 62,01	„ 6,91	„ 5,47.

Digitized by Google

2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure.

2,4 g der ungesättigten Säure werden, ohne vorher getrocknet zu sein, in etwa 50 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst. Dazu gibt man allmählich bei etwa 35° 5-proc. Natriumamalgam bis zur vollkommenen Entfärbung der anfänglich gelben Flüssigkeit, was etwa 2—3 Stunden beansprucht. Hierauf wird vom Quecksilber abfiltriert und unter Eis-Kochsalzkühlung tropfenweise verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion zugegeben. Es wird nun sofort ausgeäthert, der Äther über Na_2SO_4 gebracht und hierauf im Vakuum abgedampft, wodurch die Säure als dickes gelbliches Öl erhalten wird, das jedoch unter Eiskühlung nach einigem Reiben krystallinisch erstarrt. Die Säure krystallisiert aus Wasser schön in farblosen Nadeln aus vom Schmelzp. 138°.[1])

4,417 mg[2]) Subst.: 9,960 mg CO_2, 2,995 mg H_2O. — 0,0837 mg Subst.: 4,1 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{12}H_{19}O_4N_1$	Ber. C 61,66	H 7,51	N 5,53
	Gef. „ 61,51	„ 7,59	„ 5,47.

Xanthopyrrolcarbonsäure (2-Äthyl-4-methyl-3-pyrrolpropionsäure).

0,8 g der 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-3-pyrrolpropionsäure werden mit 15 ccm Jodwasserstoff-Eisessig bei 100° 2 Stunden im Schliffkolben erhitzt, hierauf die Lösung mit etwas Phosphoniumjodid entfärbt und Jodwasserstoff und Eisessig im Vakuum bei 60° abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, der Äther sodann bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum vertrieben und so ein goldgelbes Öl erhalten, das beim Reiben in eine Krystallmasse übergeht. Diese wird mit heißem Wasser übergossen und verrieben, von den Schmieren abfiltriert und erkalten gelassen. Die Säure krystallisiert sodann in weißen, kleinen Nädelchen aus, die einen Schmelzpunkt von 109,5° besitzen.

5,239 mg[2]) Subst.: 12,740 mg CO_2, 3,840 mg H_2O. — 5,284 mg Subst.: 0,367 ccm N (17°, 722 mm).

---

[1]) Die Angabe 168° in der Arbeit mit Nenitzescu, a. a. O., beruht auf einem Druckfehler.

[2]) Die C + H-Bestimmungen hat Herr M. Schuberth, die N-Bestimmungen Herr Niemann ausgeführt (nach Pregl).

Digitized by Google

$C_{10}H_{15}O_2N_1$	Ber. C 66,29	H 8,28	N 7,72
	Gef. „ 66,34	„ 8,20	„ 7,76.

Die Lösung der Säure in Alkohol färbt sich rapid gelb und zeigt einen intensiven Urobilinstreifen. Mit Ehrlichschem Reagens versetzt, entsteht intensive Rotfärbung und Abs. von 568,1 bis etwa 514. Die Abs. setzt sich jedoch noch weiter fort. Endabsorption: 410. Nach etwa 3 Stunden Stehen schlägt die Farbe nach Blau um und es entsteht ein intensiver Streifen im Rot.

1. Streifen zwischen 662—629,3,
2. Streifen zwischen 564,6 bis etwa 546,

bei 480 schwacher Streifen.

2-Äthyl-4-methyl-5-carboxylpyrrol-3-[α-cyan]-acrylsäure.

1 g Aldehyd (II) werden mit 2,2 g Cyanessigsäure in 3 ccm Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde im Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbt sich rotbraun. Nach der angegebenen Zeit erhält man durch Eintragen in kaltes Wasser ein schweres braungrünes Öl, welches nach einigem Reiben krystallinisch erstarrt. Man saugt ab und erhält durch Umkrystallisieren aus Alkohol hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 209°.

0,1201 g Subst.: 0,2674 g CO_2, 0,0618 g H_2O. — 0,0859 g Subst.: 7,7 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{14}H_{16}O_4N_2$	Ber. C 60,86	H 5,79	N 10,14
	Gef. „ 60,75	„ 5,72	„ 10,19.

Oxim des 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyds.

1,2 g des Aldehyds, in wenig Alkohol gelöst, werden mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylamin im Wasserbad 7 Stunden erhitzt; aus Alkohol schöne Krystalle. Schmelzp. 202°.

0,0909 g Subst.: 10,3 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{11}H_{16}O_3N_2$	Ber. N 12,5	Gef. N 12,63.

Der Aldehyd gibt ein schön krystallisiertes Azlacton mit Hippursäure vom Schmelzp. 227°. Feine gelbe Nädelchen aus Alkohol. Das Rhodaninkondensationsprodukt krystallisiert in gelbbraunen Nädelchen aus Eisessig und schmilzt bei 208°.

Digitized by Google

Die thermische Zersetzung der γ- und δ-Ketonsäuren und ihrer Ester;

von *A. Windaus* und *A. Bohne.*

[Aus dem Allgem. Chem. Universitätslaboratorium in Göttingen.]

(Eingelaufen am 9. Dezember 1924.)

Die Brenzreaktion, die sich bei den mehrbasischen Säuren, vornehmlich bei den Abbauprodukten des Cholesterins und der Gallensäuren, als wertvolles diagnostisches Hilfsmittel erwiesen hat, ist uns in der letzten Zeit auch für Konstitutionsaufklärungen in der Gruppe der *Ketonsäuren* nützlich gewesen.

Es ist schon lange bekannt, daß manche aliphatische Ketonsäuren beim Erhitzen auf genügend hohe Temperaturen Wasser abspalten und ungesättigte Lactone liefern; so geht die *Lävulinsäure* unter diesen Bedingungen in die isomeren *Angelica-lactone*

über, die beide bei der Verseifung Lävulinsäure zurückbilden; ferner seien genannt α-Methyl-lävulinsäure, α-Äthyl-lävulinsäure, α,α-Dimethyl-lävulinsäure, α,β-Dimethyl-lävulinsäure, Acetophenon-o-carbonsäure, Benzoyl-propionsäure, α-Phenyl-lävulinsäure, Benzyl-lävulinsäure, ferner γ-Acetylbuttersäure und β,β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure.[1])

Die angeführten Säuren sind γ- oder δ-Ketonsäuren, deren Carbonylgruppe in offener Kette steht; sie enthalten alle an einem, der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom mindestens 1 Atom Wasserstoff. Es ist uns kein Fall bekannt, daß Ketonsäuren, die diesen Bedingungen genügen, nicht zum Ringschluß befähigt seien.[2])

[1]) Ungesättigte Lactone, die sich von γ-Ketosäuren ableiten, sind noch in weit größerer Zahl bekannt geworden; sie sind indessen auf anderem Wege als durch thermische Zersetzung der entsprechenden γ-Ketosäuren bereitet worden.

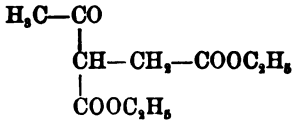
[2]) δ-Ketosäure-ester geben mit Natriumäthylat bekanntlich Dihydroresorcinderivate; die freie δ-Keto-azelainsäure soll diese Reaktion schon beim einfachen Erhitzen liefern. Erwähnenswert ist es, daß symmetrisch gebaute γ- oder δ-Keto-dicarbonsäuren wie z. B. Aceton-diessigsäure in Keto-dilactone übergehen.

Digitized by Google

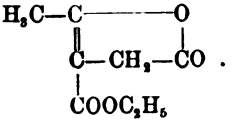
Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß in einzelnen Fällen auch die *Ester* solcher Ketosäuren unter Abspaltung von Alkohol in die ungesättigten Lactone übergehen.

So verliert der Diäthylester der γ-Oxo-butan-α,β-dicarbonsäure (III) beim Erhitzen auf 260° allmählich 1 Mol Äthylalkohol und gibt das ungesättigte Lacton IV.[1])

III

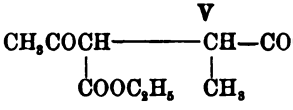


IV

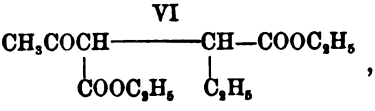


Ebenso verhalten sich die homologen Ester V, VI, VII:

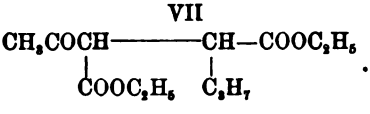
V



VI

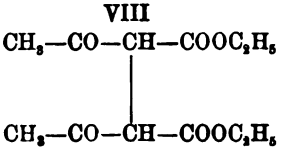


VII

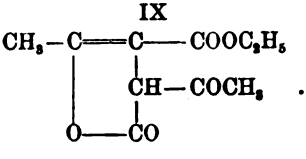


Sehr bemerkenswert ist auch der beim Erhitzen erfolgende glatte Übergang des Diacetbernsteinsäureesters (VIII) zum Isocarbo-pyro-tritarsäure-ester IX.[2])

VIII



IX



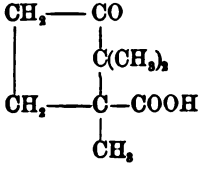
Allerdings handelt es sich bei den Verbindungen III, V, VI, VII und VIII um Ester, deren Carbonylgruppe in β-Stellung zu der einen und in γ-Stellung zu der anderen Carboxymethylgruppe steht; und es ist wohl möglich, daß in diesen Fällen die Abspaltung von Alkohol und die Bildung eines ungesättigten Lactons besonders leicht erfolgt. Indessen haben wir auch bei γ-Keto-dicarbonsäure-estern von andersartigem Bau die Abspaltung von Alkohol beobachtet, allerdings glatt nur bei Verwendung eines Katalysators.

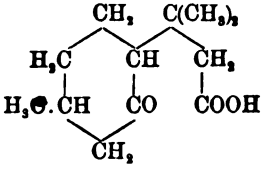
---

[1]) Sprankling, Soc. **71**, 1159 (1897).
[2]) Knorr, A. **293**, 92 (1896).

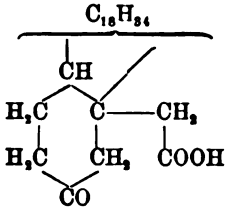
Digitized by Google

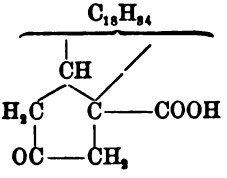
Wie verhalten sich nun γ- oder δ-Ketonsäuren mit cyclisch gebundener Carbonylgruppe bei der Brenzreaktion? Soweit bekannt, ist diese Frage noch nicht zur Erörterung gekommen. Wir greifen zwei einfache Beispiele heraus, die Camphononsäure (X) und die Pulegon-essigsäure (XI), die sich bei der thermischen Zersetzung ganz verschieden verhalten.

X 

XI 

Von der Camphononsäure ist ausdrücklich angegeben, daß sie unzersetzt bei 228° schmelze und auch unzersetzt sublimiere[1]); von der Pulegon-essigsäure hat Vorländer[2]) festgestellt, daß sie schon beim Erhitzen auf 115° langsam Wasser abspalte und in ein ungesättigtes Lacton übergehe. Weitere Beispiele seien dem reichen Material, das in der Gruppe des *Cholesterins* und der *Gallensäuren* zusammengetragen ist, entnommen: So siedet die beim Abbau des Cholesterins entstehende δ-Ketocarbonsäure $C_{26}H_{44}O_3$ (XII)[3]) unzersetzt im Vakuum. Weiter haben wir festgestellt, daß eine Säure $C_{24}H_{40}O_3$, die beim systematischen Abbau des Cholesterins erhalten worden ist und die Konstitution XIII besitzt[4]), beim Erhitzen auf 280° unverändert bleibt.

XII 

XIII 

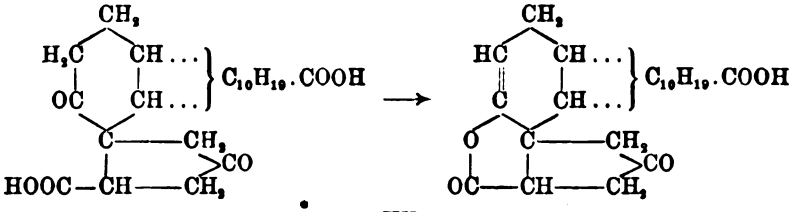
Dagegen hat Wieland beim Abbau der Desoxy-cholsäure und der Cholsäure zwei Ketonsäuren aufgefunden, die bei der Brenzreaktion leicht Wasser abspalten und in die entsprechen-

[1]) Soc. **69**, 755 (1896).
[2]) A. **345**, 192 (1906).
[3]) B. **50**, 133 (1917).
[4]) H. **130**, 115 (1923).

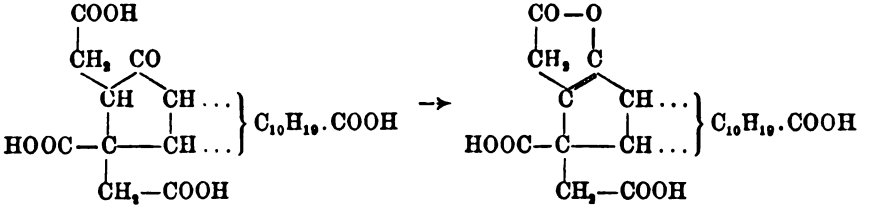
Digitized by Google

den ungesättigten Lactone, die Brenz-prosolanellsäure[1]) (XIV) und die Brenz-biloidansäure[2]) (XV) übergehen.

XIV



XV



In allen Fällen (X—XV) handelt es sich um γ- oder δ-Ketonsäuren, denen auch der für die Enolisierung nötige Wasserstoff zur Verfügung steht. Der Unterschied besteht nur darin, daß in den Fällen XI, XIV, XV, in denen die Reaktion positiv verläuft, die carboxylhaltige Seitenkette an einem der Ketogruppe benachbarten Ringkohlenstoffatom haftet, während die hitzebeständigen Ketosäuren X, XII, XIII, die carboxylhaltige Seitenkette an einem von der Ketogruppe weiter entfernten Ringkohlenstoffatom enthalten.

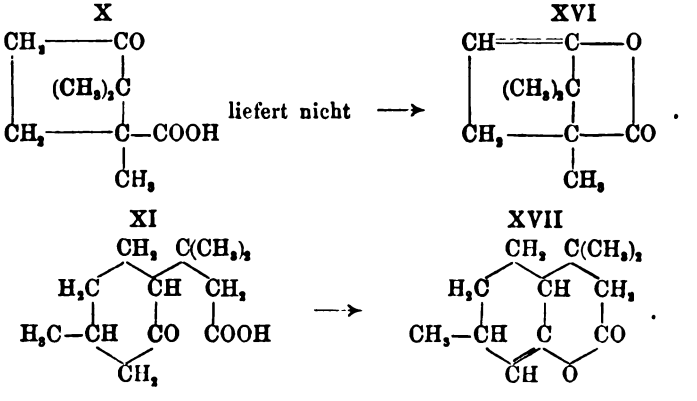
Die Deutung dieses verschiedenen Verhaltens ist einfach und einleuchtend. Auf Grund von Modellstudien hat J. Bredt[3]) die Ansicht geäußert, daß, wenn zwei Ringe in 1,3-Stellung miteinander verknüpft sind, also eine sogenannte *Brückenbindung* vorliegt, von den Kohlenstoffatomen, die die Knotenpunkte der beiden Ringe bilden, keine Doppelbindung ausgehen kann. Zahlreiche Experimentaluntersuchungen haben diese *Bredt'sche Regel* bestätigt; ein Widerspruch gegen dieselbe hat sich noch nicht ergeben. Die Bredtsche Regel gilt aber, wie gesagt, nur für

[1]) Wieland u. Schulenburg, H. 114, 169 (1921).
[2]) Wieland u. Schlichting, H. 123, 213 (1923).
[3]) A. 437, 1 (1924).

Digitized by Google

die sogenannten Brückenringe, nicht aber für in 1,2-Stellung verbundene Ringe, insbesondere nicht für 2 orthokondensierte Hexamethylenringe oder einen orthokondensierten Hexamethylen- und Pentamethylenring. In diesen Fällen lassen sich am Modell ungesättigte Systeme aufbauen, bei welchen von den Verzweigungsstellen der beiden Ringe eine Doppelbindung ausgeht, und der Versuch hat bewiesen, daß tatsächlich solche Gebilde existieren.

Für die vorhin herangezogenen Beispiele ergibt sich also, daß aus der Camphononsäure (X) ein ungesättigtes Lacton (XVI) entstehen müßte, dessen Bildung der Bredtschen Regel widersprechen würde, während das Lacton der Pulegonessigsäure[1]) ein orthokondensiertes, existenzfähiges Ringsystem (XVII) enthält.



Ganz ähnlich liegen die Dinge bei den oben besprochenen Ketosäuren (XII—XV) des Cholesterins und der Gallensäuregruppe.

Auf Grund der Bredtschen Regel werden wir also folgende Aussage machen können:

Wenn die Carbonylgruppe einer Ketocarbonsäure in einem hydrierten Sechsring gebunden ist, kann durch thermische Zersetzung nur dann ein ungesättigtes Lacton gebildet werden,

1. wenn die Ketogruppe in γ- oder δ-Stellung zur Carboxylgruppe steht;

---

[1]) Die Lage der Doppelbildung ist hier wie in anderen Fällen unsicher.

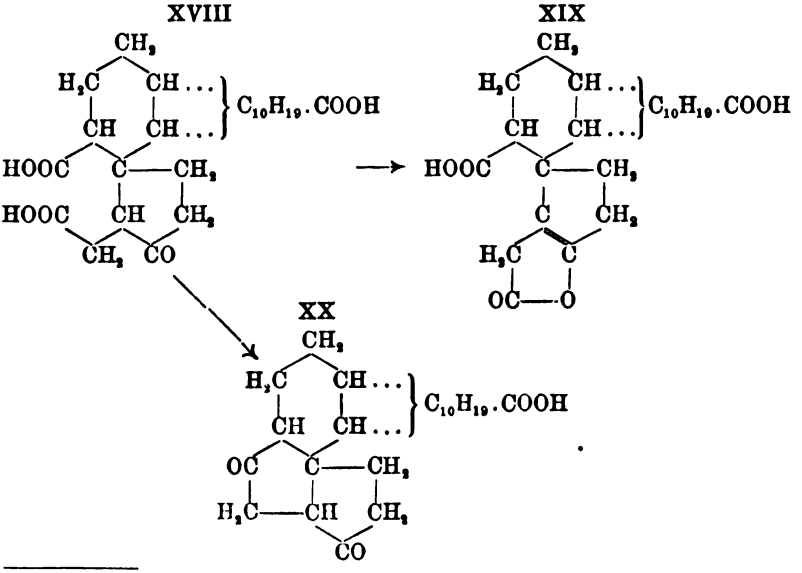
Digitized by Google

2. wenn sich an einem, der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom Wasserstoff findet;

3. wenn die carboxylhaltige Seitenkette an einem der Ketogruppe benachbarten Ringkohlenstoffatom haftet.[1])

Sind diese Bedingungen erfüllt, wird sich der Ringschluß zum ungesättigten Lacton vermutlich durchführen lassen; nur im Falle, daß ein Kohlenstoffatom der carboxylhaltigen Seitenkette einem zweiten Ringe angehört und dadurch die freie Beweglichkeit der Seitenkette beeinträchtigt ist, könnte die Bildung des ungesättigten Lactons erschwert sein und würde unter Umständen ganz ausbleiben.

Wie liegen nun die Dinge bei Keto-*di-* und Keto-*tricarbonsäuren* mit cyclisch gebundener Carbonylgruppe? Hier können Komplikationen dadurch eintreten, daß die Carboxylgruppen untereinander und nicht mit der Ketogruppe reagieren; γ- und δ-Ketodicarbonsäuren mit der 1,4- oder 1,5-Stellung der Carboxylgruppen können an Stelle der ungesättigten Lactone bei der Brenzreaktion auch innere Säureanhydride, solche mit der 1,6-



[1]) Es läßt sich also voraussagen, daß z. B. keine der drei Cyclohexanon-carbonsäuren zur Lactonbildung befähigt sein dürfte, und von den drei Cyclo-hexanon-essigsäuren nur die Orthoverbindung.

Digitized by Google

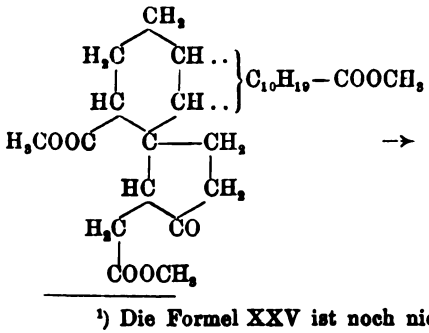
oder 1,7-Stellung der Carboxylgruppen auch cyclische Ketone liefern. Man muß dann prüfen, ob es durch passende Wahl der Bedingungen gelingt, die Umsetzung im Sinne der Bildung ungesättigter Lactone vor den anderen möglichen Reaktionen zu beeinflussen. Hierüber haben wir nur einen Versuch angestellt und gefunden, daß die Hyo-desoxy-biliansäure, für welche wir die Formel (XVIII) annehmen, bei Temperaturen zwischen 240—275° nur 1 Mol Wasser abspaltet und ein ungesättigtes Lacton (XIX) liefert, während sie bei einer Temperatur von etwa 300° unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser in ein cyclisches Keton (XX) übergeht.

In diesem Fall läßt sich also die Reaktion durch Wahl der richtigen Temperatur in die gewünschte Richtung lenken, in andern Fällen scheint sich dasselbe durch Verwendung der Ester an Stelle der freien Säuren erreichen zu lassen. Carboxymethylgruppen, die in 1,4-, 1,5-, 1,6- oder 1,7-Stellung stehen, reagieren in den meisten Fällen bis 300° nicht miteinander, während bei derselben Temperatur die Bildung ungesättigter Lactone aus Carboxy-methylgruppe und Ketogruppe erfolgen kann (s. S. 8).

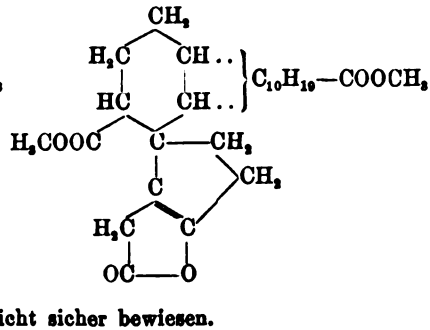
Als Beispiel führen wir den Hyo-desoxy-biliansäure-trimethylester an (XXI), der bei der Brenzreaktion 1 Mol Methylalkohol abspaltet und ein ungesättigtes Lacton (XXII) gibt, das bei Verseifung die Hyo-desoxy-biliansäure zurückliefert.

Dagegen destillieren unter denselben Bedingungen der Desoxy-biliansäure-trimethylester (XXIII), der Iso-desoxy-biliansäure-trimethylester (XXIV) und der Cheno-desoxy-biliansäure-trimethylester (XXV)[1]) unzersetzt. Dasselbe gilt für den Biliansäure-trimethylester (XXVI)

XXI



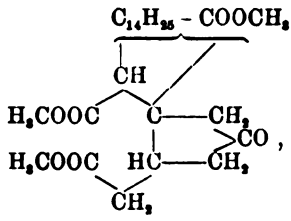
XXII



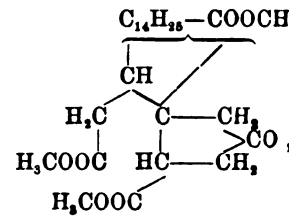
[1]) **Die Formel XXV ist noch nicht sicher bewiesen.**

Digitized by Google

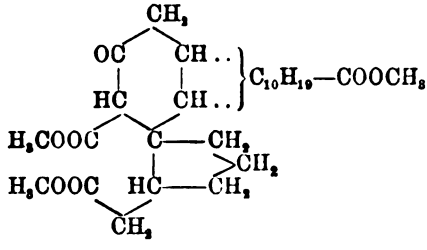
XXXIII



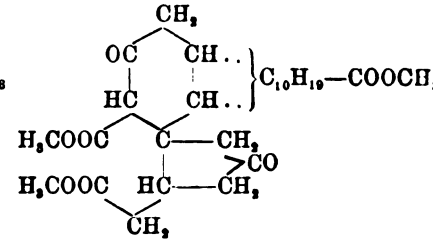
XXIV



XXV



XXVI



Wir glauben darum den folgenden Satz aufstellen zu können: Wenn der neutrale Methylester einer Keto-di-oder-tri-carbonsäure mit cyclisch gebundenem Carbonyl bei der Brenzreaktion (bis 300°) Methylalkohol abspaltet und ein ungesättigtes Lacton liefert, muß der Bau der entsprechenden Säure den Bedingungen 1—3 von S. 11/12 genügen.[1])

Dies trifft für die Hyo-desoxy-biliansäure zu, wenn wir ihr die als wahrscheinlich bezeichnete Formel XVIII erteilen und macht es verständlich, daß ihr Ester sich in seinem Verhalten von den drei andern Desoxy-biliansäure-trimethylestern (XXIII, XXIV, XXV) unterscheidet, die den Bedingungen 1—3 nicht entsprechen. *Wir glauben, daß gerade die thermische Zersetzung der Keto-carbonsäuren und ihrer Ester für die Konstitutionsaufklärung* noch unbekannter „Desoxy-biliansäuren" *wertvolle Dienste leisten wird.*

Thermische Zersetzung der Hyo-desoxy-biliansäure.

Hyo-desoxy-biliansäure ist ein Oxydationsprodukt der Hyo-

[1]) Eine Umkehrung dieses Satzes ist indessen nicht zulässig. Es erscheint durchaus möglich, daß auch ein unzersetzt destillierender Ester sich von einer Säure ableitet, die die Bedingungen 1—3 erfüllt.

Digitized by Google

desoxy-cholsäure, sie besitzt die Formel $C_{24}H_{36}O_7$ und schmilzt bei 242°.[1])

1. Wird Hyo-desoxy-biliansäure 1 Stunde auf 275° im Wasserstoffstrom erhitzt, spaltet sie über 1 Mol Wasser, aber nur etwa $^1/_{10}$ Mol. Kohlendioxyd ab.

0,3872 g Subst. verloren 0,0271 g H_2O und 0,0041 g CO_2, während sich für 1 Mol 0,016 g H_2O und 0,0391 g CO_2 berechnen.

Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst und mit Diazomethan verestert. Hierbei entstand der Dimethylester einer Lactonsäure $C_{24}H_{34}O_6$, der bei 123° schmolz und bei der Verseifung die Hyo-desoxy-biliansäure zurücklieferte.

2,845 mg Subst.: 7,219 mg CO_2, 2,078 mg H_2O. — 3,692 mg Subst.: 3,76 mg AgJ.

$C_{26}H_{38}O_6$	Ber. C 69,91	H 8,58	OCH_3 13,89
	Gef. „ 69,24	„ 8,17	„ 13,49.

2. Wird Hyo-desoxy-biliansäure dagegen auf 300° erhitzt, spaltet sie 1 Mol. Kohlendioxyd und etwas mehr als 1 Mol Wasser ab.

0,2839 g Subst. verloren 0,0281 g CO_2 und 0,0165 g H_2O.

$C_{24}H_{36}O_7$	Ber. 1 Mol CO_2 10,08	1 Mol H_2O 4,13
	Gef. „ 9,9	„ 5,81.

Die entstandene Brenzsäure, die Diketo-monocarbonsäure $C_{23}H_{34}O_4$ krystallisiert in Blättchen und schmilzt bei 182—183°.

2,877 mg Subst.: 7,723 mg CO_2, 2,454 mg H_2O.

$C_{23}H_{34}O_4$	Ber. C 73,47	H 9,16
	Gef. „ 73,25	„ 9,55.

Ihr Methylester besitzt den Schmelzp. 105°.

3,605 mg Subst.: 9,758 mg CO_2, 2,988 mg H_2O.

$C_{24}H_{36}O_4$	Ber. C 74,18	H 9,34
	Gef. „ 73,86	„ 9,28.

Destillation der Ester im Hochvakuum.

Die untersuchten Ester wurden in eine kleine Retorte mit langem Hals gefüllt und in einem schrankförmigen Luftbad erhitzt, durch dessen Glimmerfenster der Verlauf des Versuchs

[1]) Die ausführliche Mitteilung über den Abbau der Hyo-desoxycholsäure erfolgt in einer besonderen Abhandlung.

Digitized by Google

beobachtet werden konnte; die Vorlage wurde mit der elektrisch geheizten Quecksilberdampfstrahlpumpe verbunden, die Messung des Hochvakuums erfolgte mit einem Mac Leodschen Manometer; die Destillationen wurden mit 0,15 g Substanz ausgeführt und waren innerhalb 10 Minuten beendigt. Die unzersetzt siedenden Ester destillierten zwischen 240—250° (Temperatur des Luftbades) und bei einem Druck von 0,3 bis 0,4 mm Hg in den Retortenhals über. Das Destillat wurde mit Äther aus dem Retortenhals herausgelöst, die Lösung konzentriert und nach Zusatz von Petroläther der Krystallisation überlassen

Desoxy-biliansäure-trimethylester[1]: Der mit ätherischer Diazomethanlösung gewonnene Ester bildet schöne, bei 110° schmelzende Prismen.

2,949 mg Subst.: 7,349 mg CO_2, 2,366 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O_7$	Ber. C 67,74	H 8,85
	Gef. „ 67,98	„ 8,98.

Der nach der Destillation aus Äther–Petroläther umkrystallisierte Ester war mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Iso-desoxy-biliansäure-trimethylester[2]) vom Schmelzp. 136 bis 137° war nach der Destillation unverändert geblieben, wie durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Krystallform nachgewiesen wurde.

Cheno-desoxy-biliansäure-trimethylester vom Schmelzp. 92° siedet, wie bereits angegeben[2]), unzersetzt.

Anders wie diese Ester verhält sich der *Hyo-desoxy-biliansäure-trimethylester* (Blättchen vom Schmelzp. 129—130°).

3,182 mg Subst.: 7,900 mg CO_2, 2,402 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O_7$	Ber. C 67,77	H 8,85
	Gef. „ 67,73	„ 8,45.

Wir haben ihn häufig unter den oben genannten Bedingungen destilliert und dabei ein Reaktionsprodukt vom Schmelzp. 109° erhalten, das durch Abspaltung von einem Mol. Methylalkohol aus dem Trimethylester entstanden war und bei der Verseifung die Hyo-desoxy-biliansäure zurücklieferte. Dieser Dimethylester vom Schmelzpunkt 109° ist also ein Struktur-

[1]) Das Präparat verdanken wir Herrn Professor Borsche.
[2]) H. 140, 183 (1924).

Digitized by Google

isomeres (Verschiebung der Doppelbindung?) oder ein Stereoisomeres des oben beschriebenen Dimethylesters vom Schmelzpunkt 123°.

3,343 mg Subst.: 8,560 mg CO_2, 2,58 mg H_2O. — 4,298 mg Subst.: 4,30 mg AgJ.

$C_{26}H_{38}O_6$	Ber. C 69,91	H 8,57	OCH_3 13,8
	Gef. „ 69,85	„ 8,63	„ 13,2.

Überraschenderweise versagte das Verfahren für die Darstellung des Dimethylesters 109° plötzlich, der Hyo-desoxybiliansäure-trimethylester destillierte unzersetzt über. Dies war uns zunächst vollkommen rätselhaft, bis wir darauf aufmerksam wurden, daß wir zuletzt Retorten aus Jenaer Glas verwandt hatten. Wir stellten dann tatsächlich fest, daß das verschiedene Verhalten des Hyo-desoxy-biliansäure-trimethylesters ausschließlich durch das Material der Retorte bedingt war; bei Verwendung von Kaliglasretorten spaltete er Methylalkohol ab, bei Verwendung von Jenenser Retorten destillierte er unzersetzt; durch einen geringen Zusatz von Glaspulver oder von Natriumäthylat konnten wir aber auch in letzterem Falle die Zersetzung herbeiführen.

Wir wiederholten nun auch die Destillation des Desoxy- und des Iso-desoxy-biliansäure-trimethylesters nach Zusatz von Glaspulver. Doch blieb hier, auch unter diesen Bedingungen, die Lactonbildung aus.

Digitized by Google

Über die wechselseitige Umlagerung der isomeren O- und N-Acoyl-salicylsäure-amide, sowie über die Konstitution der Acoyl-salicoylimid-salze;

von *Richard Anschütz, Hans Aschenberg, Heinrich Kuckertz, Fritz Krone, Karl Riepenkröger*† und *Carl Zerbe.*

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 9. Dezember 1924.)

In der zweiten Abhandlung: „Über α-Disalicylid und β-Disalicylid" beschrieben R. Anschütz und K. Riepenkröger[1]) u. a. die halbseitige Aufspaltung des α-Disalicylides mit Ammoniak zu dem O-Salicoyl-salicylsäure-amid oder o-Diplosalamid und dessen leichte Umwandlung durch Hitze in das isomere Disalicoylimid, sowie durch Ammoniak in das auffallend gelb gefärbte Ammoniumsalz dieses Imides, des Einwirkungsproduktes eines Überschusses von Ammoniak auf α- und β-Disalicylid. Diese Beobachtungen veranlaßten mich zu einer eingehenderen Untersuchung der merkwürdigen intramolekularen Atomverschiebungen, die sich beim *wechselseitigen Übergang der O- und N-Acoyl-salicylsäure-amide* abspielen, und der *Konstitution der auffallend gelb gefärbten Salze der Acoyl-salicylsäure-imide*, wobei mich eine Reihe von Mitarbeitern unterstützte.

Auf diesem Arbeitsgebiet lagen aus neuerer Zeit bereits die Forschungen von Arthur Walsh Titherley vor, der im Verein mit William Longton Hicks[2]) das O-Benzoyl-salicylsäure-amid und mit James Mc Connan[3]) das O-Acetoyl-salicylsäure-amid durch Einwirkung von Benzoyl- und Acetoylchlorid auf eine -15^0 kalte Lösung von Salicylsäure-amid in Pyridin bereiten und die Umwandlung der O-Derivate in die isomeren N-Derivate durch Hitze und durch Ammoniak kennen gelehrt hatte. Mc Connan und Titherley fanden, daß das N-Benzoyl-salicylsäure-amid[4]) durch Kochen mit Eisessig in O-

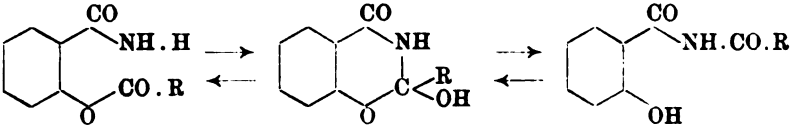
[1]) A. **439**, 1 (1924). [2]) Soc. 87, 1207 (1905).

[3]) Soc. 89, 1318 (1906).

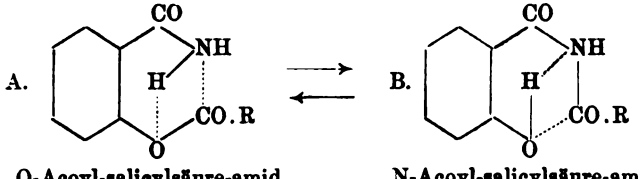
[4]) Entdeckt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Salicylsäureamid von Charles Gerhardt u. L. Chiozza. A. 87, 296 (1853); A. ch. [3] **46**, 169 (1856); vgl. auch Heinrich Limpricht, A. **99**, 249 (1856).

Digitized by Google

Benzoyl-salicylsäure-amid übergeht; sie sahen in dem O- und N-Benzoyl-salicylsäure-amid einen Fall von *„labiler Isomerie"* und erklären den leichten Übergang der beiden Isomeren ineinander durch die Annahme eines labilen ringförmigen Zwischenproduktes[1]) entsprechend folgendem Schema:



Solche kaleidoskopartige intramolekulare Atomverschiebungen werden, wie mir scheint, leichter verständlich durch die Annahme intramolekularer Nebenbindungen[2]), die durch Energieänderungen, veranlaßt durch Wärme, durch Licht, durch Elektrizität oder durch chemische Reaktionen zu Hauptbindungen werden. In der Formel A eines O-Acoyl- und in der Formel B des N-Acoyl-salicylsäure-amides sind die von mir angenommenen Nebenbindungen durch gestrichelte Linien angedeutet, die wechselseitig zu Hauptbindungen werden bei Einwirkung von Wärme oder von Ammoniak einer- und von Eisessig andererseits:



O-Acoyl-salicylsäure-amid N-Acoyl-salicylsäure-amid

Bedingung sowohl für diese intramolekularen Umlagerungen der O-Acoyl- und N-Acoylverbindungen als auch für die Salzbildung der N-Acoylverbindungen ist das Vorhandensein der orthoständigen freien Hydroxylgruppe, wie die zum Vergleich unternommene Untersuchung der Amide der m- und p-Oxybenzoyl-, -m- und -p-oxybenzoesäure zeigte: das Di-p-oxy-benzoylimid bildet kein Ammoniumsalz und weder p- noch m-Diplosal-

[1]) K. v. Auwers, B. **40**, 3507 (1907) hält die Annahme des ringförmigen Zwischenproduktes zur Erklärung dieser intramolekularen Atomverschiebungen für unbewiesen und unnötig, eine Ansicht, der ich durchaus beistimme. R. Anschütz.

[2]) Vgl. die Betrachtungen: *„Über Valenzverteilung im Molekül"* von R. Anschütz, Z. El. Ch. **10**, 580 (1904); **A. 346**, 378 (1906).

Digitized by Google

amid werden in das entsprechende Di-p- oder Di-m-oxybenzoylimid umgelagert.

Die nachfolgende Abhandlung zerfällt daher in folgende Abschnitte: Ia. Die Umlagerung der O- in die isomeren N-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide durch Hitze. Ib. Die Umlagerung der N- in die isomeren O-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide durch Eisessig. II. Die Konstitution der Salze der N-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide. IIIa. Über die Amide der p-Oxybenzoesäure und der p-Oxy-benzoyl-p-oxy-benzoesäure. IIIb. Über die Amide der m-Oxy-benzoesäure und der m-Oxybenzoyl-m-oxybenzoesäure.

Ia. Die Umlagerung der O-Acoyl- in die isomeren N-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide durch Hitze.

(Mitbearbeitet von *Heinrich Kuckertz.*)[1])

Vor einiger Zeit hatte bereits Herr Ernst Corty[2]) im hiesigen chemischen Institut auf Veranlassung von R. Anschütz eine Reihe O-acoylierter o-Phenol-carbonsäure-amide dargestellt und dabei für die früher von Titherley, Hicks und Mc Connan beschriebenen Verbindungen: O-Benzoyl-, O-Acetyl-, N-Benzoyl- und N-Acetyl-salicylsäure-amid durchgängig 6—9° niedrigere und trotz einheitlichen Aussehens für die O-acoylierten Amide sehr unscharfe Schmelzpunkte beobachtet. Ferner gibt Mc Connan[3]) über das Verhalten bei der Schmelzpunktbestimmung des von ihm aus dem Disalicoyl-imid durch Kochen mit Eisessig dargestellten O-Salicoyl-salicylsäure-amids folgendes an: „*O-Salicylsalicylamide* melts at 157°, but solidifies in course of a few seconds owing to rearrangement to disalicyl-amide, which then melts at 200°." Wir beobachteten dagegen, daß das von uns sowohl nach Mc Connan als auch durch halbseitige Aufspaltung von α-Disalicylid erhaltene O-Salicoyl-salicylsäure-amid oder o-Diplosal-amid unscharf von 185—189° schmilzt; ein Schmelzen bei 157° und Wiedererstarren während der Schmelzpunktbestimmung und dann ein Schmelzen bei 200° konnten wir trotz mehrfacher Wiederholung des Versuchs selbst bei *sehr rascher* Temperaturerhöhung nicht beobachten.

Bekanntlich hängt bei Schmelzpunktbestimmungen sehr viel von der

[1]) Inaug.-Diss.: „Über die Umlagerung O-acylierter Salicylsäure-amide und ihrer Homologen in Acyl-salicoylimide und deren Homologe, über die Rückumlagerung dieser Imide in die isomeren Amide und über die Konstitution der Metallsalze der Acyl-salicoyl-imide" von Heinrich Kuckertz. Bonn 1923.

[2]) Inaug.-Diss.: „Über die Umlagerung O-acylierter Salicylsäure-amide und ihrer Homologen in Acyl-salicoyl-imide und deren Homologe" von Ernst Corty. Bonn 1922.

[3]) Soc. **91**, 198 (1907).

Digitized by Google

Geschwindigkeit ab, mit der man die Temperatur des Luft- oder Flüssigkeitsbades in der Nähe des Schmelzpunktes steigen läßt. Man würde in den Schmelzpunktsangaben verschiedener Beobachter sicherlich eine größere Übereinstimmung erzielen, wenn man die Anzahl der Gerade, die das Thermometer in der Nähe des Schmelzpunktes in der Minute gestiegen ist, durch eine Zahl ausdrückte, ähnlich wie bei den Siedepunktsangaben den Druck. Zum Beispiel würde „Schmelzp.$_2$" oder „Fp.$_2$" bedeuten, daß in der Nähe des Schmelzpunktes das Thermometer 2° in der Minute gestiegen ist. Es ist klar, daß bei Substanzen, wie den O-Acoyl-o-phenolcarbonsäure-amiden, die sich während des Erhitzens unter intramolekularer Atomverschiebung mehr oder weniger rasch in die höher schmelzenden Isomeren umlagern, stets ein unscharfer Mischschmelzpunkt beobachtet werden wird. Um den Schmelzpunkt der labilen O-Acoyl-o-phenolcarbonsäure-amide annähernd zu ermitteln, kann man die Schmelzpunktsproben in verschieden hoch erhitzte Bäder eintauchen. Man vermeidet dann die während des allmählichen Erhitzens im Schmelzpunktapparat bereits unterhalb des Schmelzpunktes eintretende Umlagerung. Bringt man ein mit O-Salicoyl-salicylsäure-amid beschicktes Schmelzpunktröhrchen in ein auf 170° vorgewärmtes Bad, so schmilzt die Substanz, wird aber nach einigen Sekunden wieder fest. Dasselbe Verhalten beobachtet man bei 165°, 160° und 155°. In einem auf 150° vorgewärmten Bad bleibt die Substanz scheinbar unverändert. Taucht man aber nach 5 Minuten langem Erhitzen auf 150° die Probe zugleich mit einer Probe vorher nicht erhitztem Amid in ein 170° heißes Bad, so schmilzt die letztere sofort, während die erstere unverändert bleibt.

Die Umlagerung des O-Salicoyl-salicylsäure-amides in das isomere Disalicoyl-imid hat sich demnach durch 5 Minuten dauerndes Erhitzen auf 150° bereits vollzogen. Nach diesem Verfahren ließ sich feststellen, daß das O-Salicoyl-salicylsäure-amid durch halbstündiges Erhitzen auf 145° und durch einstündiges Erhitzen auf 140° in das isomere Imid *ohne zu schmelzen* übergeht, daß einstündiges Erhitzen des Amides auf 130° keine Umwandlung in das isomere Imid bewirkt und daß der Schmelzpunkt des Amides zwischen 150° und 155° liegt.

In derselben Weise stellte man bei noch acht anderen teils bekannten, teils neuen (Nr. 2, 3, 4, 6 und 9) O-Acoyl-o-phenolcarbonsäure-amiden annähernd den Schmelzpunkt, und annähernd die untere Temperaturgrenze fest, bei der innerhalb einer gewissen Zeit die Umwandlung in das isomere Imid stattfindet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Die in der ersten Vertikalreihe enthaltenen Nummern bezeichnen die folgenden neun Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide:

Digitized by Google

1. O-Acetoyl-salicylsäure-amid.[1]) 2. O-Acetoyl-p-kresotinsäure-amid.
3. O-Acetoyl-m-kresotinsäure-amid. 4. O-Acetoyl-o-kresotinsäure-amid.
5. O-Benzoyl-salicylsäure-amid.[2]) 6. O-Benzoyl-p-kresotinsäure-amid.
7. O-Salicoyl-salicylsäure-amid.[3]) 8. O-m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-amid.[4])
9. O-Methyl-salicoyl-salicylsäure-amid, O-Methyl-o-diplosal-amid.

Die vier Vertikalreihen unter I verzeichnen die Schmelzpunkte der neun Amide je nach der Temperatursteigerung des auf 80° vorgewärmten Bades um 4°, 2°, 1°, $^1/_2$° in der Minute. Vertikalreihe II gibt die zweiten Schmelzpunkte nach dem Erstarren der mehr oder weniger in die isomeren Imide umgelagerten Amide. III enthält die Schmelzpunkte der reinen Imide. IV zeigt den tiefsten Punkt an, bei dem im vorgewärmten Bad das beginnende Schmelzen der Amide beobachtet werden konnte. V enthält die unteren Temperaturgrenzen, bei denen innerhalb einer gewissen Zeit die mehr oder weniger vollkommene Umwandlung des Amides in das isomere Imid stattfindet. In der Tabelle bedeutet „+" Umlagerung ohne vorher zu schmelzen.

Nr.	I				II	III	IV	V
	4°	2°	1°	$^1/_2$°				
1	128–130,5°	122–124,5°	120–121,5°	115° Sintern	131–134°	138,5–139°	113°	100°
2	130–132,5	123,5–126	121–123	121–122,5	142–147	151–151,5	114	110
3	130–131	124–126,5	123–124	120–121	139–145	148–148,5	116	110
4	135,5–136	128–129,5	125,5–126,5	120–122	129–138	134–134,5	118	110
5	140–141,5	139,5–140	136,5 Sintern	+	184–188	199–200	135	130
6	+	+	+	+	198–201	206–207	170	130
7	+	+	+	+	185–189	199–200	155	140
8	+	+	+	+	200–204	212–213	160	130
9	134—135	133–134	129–131	126,5–128	185–187	189–190	125	125

Von den auf ihr Verhalten beim Erhitzen geprüften neun O-acoylierten o-Phenol-carbonsäure-amiden sind O-Acetoyl-[5]), O-Benzoyl-[6]), O-Salicoyl-salicylsäure-amid[7]) und O-m-Kresotoyl-

[1]) Soc. 89, 1334 (1906). [2]) Soc. 89, 1331 (1906).
[3]) A. 439, 5 (1924). [4]) A. 439, 14 (1924).
[5]) Vgl. Titherley u. Mc Connan, Soc. 89, 1338 (1906).
[6]) Vgl. Titherley u. Hicks, Soc. 87, 1220 (1905); Titherley u. Mc Connan, Soc. 89, 1331 (1906).
[7]) Vgl. Mc Connan, Soc. 91, 198 (1907); R. Anschütz u. K. Riepenkröger, A. 439, 5 (1924).

Digitized by Google

m-kresotinsäure-amid [1]), sowie die daraus beim Erhitzen entstehenden vier isomeren Imide bereits früher beschrieben worden. Die drei O-Acetoyl-kresotinsäure-amide, das O-Benzoyl-m-kresotinsäure-amid und das O-Methyl-salicoyl-salicylsäure-amid sind von uns durch Einwirkung der betreffenden Säure-chloride auf die -15^0 kalte Pyridinlösung der o-Phenol-carbonsäure-amide bereitet und durch Erhitzen in die fünf isomeren Imide umgewandelt worden, die auch durch Einwirkung der Säurechloride auf die o-Phenol-carbonsäure-amide in der Hitze entstehen. Wahrscheinlich bilden sich dabei zunächst die O-Acoyl-amide, die sich dann in der Hitze sofort in die isomeren N-Acoyl-amide umlagern.

Hervorgehoben sei, daß das Methyl in dem O-Methyl-salicoyl-salicylsäure-amid die Umlagerung in das isomere Imid erschwert.

O-Acetoyl-p-kresotinsäure-amid, $CH_3CO.O[2]C_6H_3[5]CH_3[1]CO.NH_2$, krystallisiert aus trockenem Benzol in feinen, weißen, verfilzten, mikroskopischen Nädelchen. Läßt man die Krystallmasse in der Benzolmutterlauge stehen, so haben sich nach einigen Tagen die Krystallnadeln in derbe, farblose Prismen umgewandelt.

0,2874 g Subst.: 0,6556 g CO_2, 0,154 g H_2O. — 0,235 g Subst.: 14,7 ccm N (16,5°, 760 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$	Ber. C 62,16	H 5,74	N 7,25
	Gef. „ 62,23	„ 6,00	„ 7,38.

O-Acetoyl-m-kresotinsäure-amid, $CH_3CO.O[2]C_6H_3[4]CH_3[1]CO.NH_2$, krystallisiert aus Benzol in silberglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich ebenfalls beim Stehen in der Mutterlauge in derbe Prismen umwandeln.

0,1796 g Subst.: 0,4073 g CO_2, 0,0958 g H_2O. — 0,2846 g Subst.: 17,4 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$	Ber. C 62,16	H 5,74	N 7,25
	Gef. „ 61,87	„ 5,79	„ 7,17.

O-Acetoyl-o-kresotinsäure-amid, $CH_3CO.O[2]C_6H_3[3]CH_3[1]CO.NH_2$, krystallisiert ebenso aus Benzol wie die beiden vorher beschriebenen Verbindungen.

0,1943 g Subst.: 0,4423 g CO_2, 0,1025 g H_2O. — 0,2094 g Subst.: 13,4 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$	Ber. C 62,16	H 5,74	N 7,25
	Gef. „ 62,10	„ 5,90	„ 7,45.

[1]) Vgl. R. Anschütz u. E. Corty, A. 439, 14 (1924).

Digitized by Google

O-Benzoyl-p-kresotinsäure-amid, $C_6H_5CO.O[2]C_6H_3[5]CH_3[1]CO.NH_2$, krystallisiert aus Benzol in feinen weißen Nadeln.

0,1377 g Subst.: 0,3569 g CO_2, 0,0626 g H_2O. — 0,1501 g Subst.: 6,9 ccm N (16,5°, 751 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$	Ber. C 70,56	H 5,14	N 5,49
	Gef. „ 70,71	„ 5,09	„ 5,86.

Die im nachfolgenden kurz beschriebenen vier N-Acoylkresotinsäure-amide sind sowohl unmittelbar aus den Kresotinsäure-amiden, als auch aus den mit ihnen isomeren O-Acoylkresotinsäure-amiden durch Hitze und durch Ammoniak bereitet worden, ihre Ammoniumsalze sind gelb, die alkoholischen Lösungen der drei N-Acetoyl-kresotinsäureamide geben mit Eisenchlorid eine violette, das N-Benzoyl-p-kresotinsäureamid eine braunrote Phenolreaktion.

N-Acetoyl-p-kresotinsäure-amid, $HO[2]C_6H_3[5]CH_3[1]CO.NH.CO.CH_3$, Schmelzp. 151—151,5°, krystallisiert aus Benzol in kleinen Prismen.

0,3168 g Subst.: 0,7198 g CO_2, 0,1644 g H_2O. — 0,1948 g Subst.: 12 ccm N (17,5°, 749 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$	Ber. C 62,16	H 5,74	N 7,25
	Gef. „ 61,98	„ 5,81	„ 7,15.

N-Acetoyl-m-kresotinsäure-amid, $HO[2]C_6H_3[4]CH_3[1]CO.NH.CO.CH_3$, Schmelzp. 148—148,5°, krystallisiert aus Benzol in weißen Nadeln.

0,1796 g Subst.: 0,4073 g CO_2, 0,0958 g H_2O. — 0,2846 g Subst.: 17,4 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$	Ber. C 62,16	H 5,74	N 7,25
	Gef. „ 61,87	„ 5,97	„ 7,17.

N-Acetoyl-o-kresotinsäure-amid, $HO[2]C_6H_3[3]CH_3[1]CO.NH.CO.CH_3$. Schmelzp. 134—134,5°, krystallisiert aus Benzol in kleinen Nädelchen.

0,1868 g Subst.: 0,4265 g CO_2, 0,0952 g H_2O. — 0,1673 g Subst.: 10,4 ccm N (19,5°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$	Ber. C 62,16	H 5,74	N 7,25
	Gef. „ 62,29	„ 5,70	„ 7,16.

N-Benzoyl-p-kresotinsäure-amid, $HO[2]C_6H_3[5]CH_3[1]CO.NH.CO.C_6H_5$, schmilzt bei 206—207° unter Zersetzung und krystallisiert aus Alkohol in schwach hellgelb gefärbten Nadeln.

0,2458 g Subst.: 0,6348 g CO_2, 0,1168 g H_2O. — 0,2157 g Subst.: 9,8 ccm N (16,5°, 752 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$	Ber. C 70,56	H 5,14	N 5,49
	Gef. „ 70,46	„ 5,32	„ 5,30.

O-Methyl-salicoyl-salicylsäure-amid, *O-Methyl-o-diplosal-amid*, $CH_3O[2]C_6H_4[1]CO.O[2]C_6H_4CO.NH_2$, aus Salicylsäure-amid in Pyridin

Digitized by Google

mit O-Methyl-salicoyl-chlorid bei — 15°, krystallisiert aus Benzol in langen, dünnen weißen Nadeln; es geht langsamer in das isomere Imid beim Erhitzen über als o-Diplosalamid[1]) in Di-salicoyl-imid.

0,1946 g Subst.: 0,4722 g CO_2, 0,0852 g H_2O. — 0,1845 g Subst.: 8,2 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$	Ber. C 66,4	H 4,83	N 5,17
	Gef. „ 66,2	„ 4,9	„ 5,21.

Ib. Über die Umlagerung von N- in die isomeren O-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide durch Kochen mit Eisessig.

(Mitbearbeitet von *Heinrich Kuckertz.*)

Von N-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amiden, die sich beim Kochen mit Eisessig in die O-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide umlagern lassen, aus denen sie durch Hitze entstehen, haben Titherley und Mc Connan[2]) das N- in O-Benzoyl-salicylsäure-amid und Mc Connan[3]) das N- in das O-Salicoylsalicylsäure-amid durch mehrstündiges Kochen partiell umgelagert: aus 1 g N- entstanden 0,5 g O-Benzoyl-salicoylimid, 0,3 g blieben unverändert.

Wir haben den Versuch mit demselben Ergebnis wiederholt.[4])

Ebenso verhielt sich 1 g N-Benzoyl-p-kresotoyl-imid[5]), das, mit 15 g Eisessig 4 Stunden gekocht, 0,5 g O-Benzoyl-p-kresotoyl-imid bei 0,2 g unverändertem N-Amid ergab. — 1 g Disalocoyl-imid[3]) mit 15 g Eisessig 4 Stunden gekocht, gab 0,4 g O-Salicoyl-salicyl-säure-amid bei 0,25 g unverändertem Imid. — 1 g Di-m-kresotoyl-imid[5]) gab, mit 15 g Eisessig 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, 0,5 g O-m-Kresotoyl-m-kresotinsäure-amid und 0,2 g unverändertes Imid.

Unter diesen Umständen erfolgte die Umlagerung des N- in das isomere O-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amid stets nur partiell. In welcher Weise die *Konzentration* und die *Erhitzungsdauer* die Umlagerung beeinflußen, haben wir nicht geprüft.

Im Gegensatz zu den Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amiden blieben die vier von uns geprüften N-Acetoyl-o-phenol-carbon-

---

[1]) Vgl. diese Abhandl. S. 21.
[2]) Soc. **89**, 1321 (1906). [3]) Soc. **91**, 198 (1907).
[4]) Ebenso K. von Auwers, B. **40**, 3511 (1907).
[5]) A. **439**, 15 (1924).

Digitized by Google

säure-amide beim Kochen mit Eisessig unverändert, sie gingen *nicht* in die isomeren O-Acetoyl-amide über.

Die Erklärung für dieses Verhalten ist nicht schwer einzusehen. Aus der Tabelle der Schmelztemperaturen der O-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide ergibt sich, daß diese vier O-Acetoyl-amide: Nr. 1, 2, 3, 4 der Tabelle, sich bereits bei 100—110° in ihre N-Isomeren umwandeln. Da der Siedepunkt des Eisessigs bei 118° liegt, so ist es klar, daß sich damit die vier O-Acetoyl-o-phenol-carbonsäure-amide in die isomeren N-Amide umlagern müssen, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugten.

Durch ½ stündiges gelindes Kochen in der fünffachen Menge Eisessig entstanden aus:

1 g O-Acetoyl-salicylsäure-amid: 0,7 g N-Acetoyl-salicylsäure-amid,
1 g O-Acetoyl-p-kresotinsäure-amid: 0,62 g N-Acetoyl-p-kresotinsäure-amid,
1 g O-Acetoyl-m-kresotinsäure-amid: 0,67 g N-Acetoyl-m-kresotinsäure-amid,
1 g O-Acetoyl-o-kresotinsäure-amid: 0,57 g N-Acetoyl-o-kresotinsäure-amid.

Die Umlagerung verläuft quantitativ, wenn man die bei so kleinen Mengen unvermeidlichen Verluste beim Filtrieren, Auswaschen usw. in Betracht zieht.

Dagegen liegen die Beständigkeitsgrenzen gegen Hitze bei den vier O-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amiden: Nr. 5, 6, 7, 8 der Tabelle über 118°, bei 130—140°.

Daraus folgt: *Die Rückumlagerung eines N-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amides in das O-Isomere durch Kochen mit Eisessig kann nur dann eintreten, wenn die Beständigkeitsgrenze des O-Amides oberhalb des Siedepunkts des Eisessigs liegt, liegt sie unterhalb des Siedepunkts des Eisessigs, so werden die N-Amide durch Kochen mit Eisessig nicht in die O-Amide verwandelt, sondern sie entstehen aus den letzteren durch Kochen mit Eisessig.*

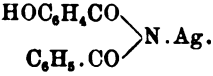
Man kann daher auch die O-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide durch Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln, deren Siedepunkt über der Umwandlungstemperatur liegt, in die N-Isomeren umlagern. Wir haben uns davon durch folgenden Versuch überzeugt: Kocht man 1 g O-Acetoyl-salicylsäure-amid oder Aspirin-amid (untere Umlagerungstemperatur 100°, Nr. 1 der Tabelle S. 22) mit 50 ccm Toluol (Siedep. 111°) 1 Stunde am Rückflußkühler, so krystallisiert aus der Lösung nach dem Erkalten reines bei 137,5—138,5° schmelzendes N-Acetoyl-salicylsäure-amid.

Digitized by Google

II. Über die Konstitution der Salze der N-Acoyl-o-phenol-carbonsäure-amide.

(Mitbearbeitet von *Heinrich Kuckertz, Karl Riepenkröger* † und *Hans Hermann Aschenberg.*)

Alle Forscher[1]), die sich mit dem N-Benzoyl-salicylsäure-amid und dem Disalicoyl-imid befaßten, heben die intensiv gelbe Farbe des Ammonium- und des Silbersalzes dieser Verbindungen hervor. Alfred Einhorn und Gustav Schupp[2]) gaben dem Silbersalz des N-Benzoyl-salicylsäure-amids die Formel:



Dementsprechend gab ich in meiner ersten Abhandlung über *α*-Disalicylid dem gelben Disalicoyl-imid-Ammonium die Formel:

$$[HO[2]C_6H_4[1]CO]_2N.NH_4.$$

Wenn in der Tat das Vorhandensein eines Imidwasserstoffs in diesen Verbindungen die Ursache ihrer salzbildenden Eigenschaft war, so mußte z. B. das Di-p-oxybenzoyl-imid

$$[HO[4]C_6H_4[1]CO]_2NH$$

ebenfalls eine Ammoniumverbindung und Metallsalze liefern. In Abschnitt IIIa ist dieses Imid beschrieben und gezeigt, daß es keine Ammoniumverbindung zu bilden vermag. Um Salze zu bilden, muß daher ein aromatisches Oxysäure-imid notwendig ein ortho-ständiges Phenolhydroxyl enthalten. Allein auch die Erfüllung dieser Bedingung reicht noch nicht zur Salzbildung aus. Denn das Salicoyl-anilid enthält zwar ein orthoständiges Phenolhydroxyl, bildet aber trotzdem keine Ammoniumverbindung. Erst dann, wenn das Phenyl des Salicoyl-anilids durch ein Acoyl, wie Benzoyl oder Salicoyl, ersetzt ist, sind alle Bedingungen erfüllt für die Bildung der gelben Ammoniumverbindungen, aus denen dann die Metallverbindungen dargestellt werden können.

Es fragt sich also: Findet bei den N-acoylierten o-Oxy-

---

[1]) Ch. Gerhardt u. Chiozza, A. ch. [3] **46**, 139 (1856). Jahresb. 1856, S. 502; Schulerud, J. pr. [2] **22**, 289 (1880) u. a. m.

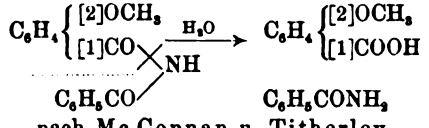
[2]) B. **38**, 2793 (1905).

Digitized by Google

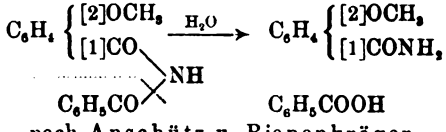
benzoesäure-imiden die Salzbildung an der Imidogruppe oder am Phenolhydroxyl statt?

Für die Entstehung von Phenolsalzen spricht eine Beobachtung von Mc Connan und Titherley, die aus dem gelben N-Benzoyl-salicoyl-amid-silber mit Jodmethyl einen Methyläther darstellten und diese Methylverbindung mit Natronlauge in Benzamid und O-Methyl-salicylsäure spalteten. Demnach würde nicht nur der Methyläther, sondern auch die Ammonium- und die Silberverbindung, für die Mc Connan und Titherley[1]) keine Konstitutionsformeln geben, als Phenolabkömmlinge zu formulieren sein.

Im Verein mit meinem vor über Jahresfrist verschiedenen damaligen Privatassistenten Karl Riepenkröger habe ich die Darstellung und dann die hydrolytische Spaltung des *N-Benzoyl-O-methyl-salicoyl-amides* wiederholt. Dabei erhielten wir statt Benzamid und O-Methylsalicylsäure, wie Mc Connan und Titherley angeben, *Benzoesäure* und *O-Methyl-salicoyl-amid.* Die Hydrolyse hat demnach den zweiten nach der Formel des N-Benzoyl-o-methyl-salicoyl-amides möglichen Verlauf genommen, wodurch an der Formel natürlich nichts geändert wird, wie ein Vergleich der schematischen Darstellung beider Versuchsergebnisse erkennen läßt:



nach Mc Connan u. Titherley



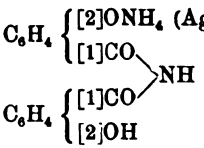
nach Anschütz u. Riepenkröger.

Im Verein mit Heinrich Kuckertz untersuchte ich die Einwirkung von *Jodmethyl* auf das *Disalicoyl-imid-silber.* Wir erhielten das bei 189—190° schmelzende *Mono-O-methyl-disalicoyl-imid.* Bei der Spaltung dieses Methyläthers mit Natronlauge entstanden *Salicylsäure-amid* und *O-Methyl-salicylsäure.*

[1]) Soc. 89, 1332 (1906).

Digitized by Google

Wir geben daher dem Disalicoyl-imid-ammonium, dem Silbersalz und dem Methyläther die folgenden Formeln:



Bei der hydrolytischen Spaltung der Methyläther des N-Benzoyl-salicoyl-amides und des Disalicoyl-imides bleibt der Amidrest mit dem Radikal der stärkeren Säure verbunden.

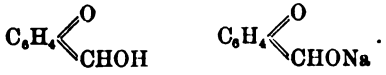
Die Ergebnisse der von Herrn Hans H. Aschenberg ausgeführten Hydrolyse der drei *O-Methyl-N-benzoyl-kresotinsäure-amide* und der drei *O-Monomethyl-di-kresotoyl-imide* bestätigen diese Regel.

Das O-Monomethyl-di-salicoyl-imid enthält noch ein orthoständiges Hydroxyl, es liefert ein Silbersalz, das aus einer Verbindung äquimolekularer Mengen O-Monomethyl-disalicoyl-imidsilber und O-Monomethyl-disalicoyl-imid besteht, der durch Methylalkohol kein darin leicht lösliches O-Monomethyl-di-salicoyl-imid entzogen wird. Mit Jodmethyl gibt dieses Silbersalz ein Gemisch von O-Dimethyl- mit O-Monomethyl-disalicoyl-imid, das sich leicht durch Benzol trennen läßt. Natronlauge spaltet die O-Dimethylverbindung in ein Gemisch von O-Methyl-salicylsäure-amid und O-Methylsalicylsäure.

Die Neigung zur Bildung solcher Molekularadditionen haben bereits A. Einhorn und G. Schupp[1]) bei dem N-Benzoyl-salicylsäure-amid beobachtet, das sich mit seinem Piperidin- und mit seinem Natriumsalz zu Doppelverbindungen vereinigt.

Während die Ammonium- und die Silbersalze der N-acoylierten o-Oxybenzoesäure-amide und der Di-o-oxy-benzoesäure-imide eine auffallend hellgelbe Farbe besitzen, sind ihre Methyl-äther farblos.

Sieht man sich nach einer ähnlichen Erscheinung in dem Gebiete der *o-Oxy-benzoyl-Chemie* um, so findet man sie beim *Salicyl-aldehyd*, der, wie die N-acoylierten o-Oxy-benzoesäure-amide, gelbe Salze und farblose Äther liefert. Um die gelbe Farbe der Salicyl-aldehyd-salze zu erklären, hat sie A. Hantzsch[2]) von der orthochinoiden Formel des Salicyl-aldehyds abgeleitet:



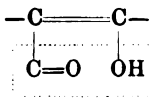
[1]) B. **38**, 2792 (1905). [2]) B. **39**, 3080 (1906).

Digitized by Google

Hermann Pauly, Konrad Schübel und Karl Lockmann[1]) erhielten aus Salicyl-aldehyd, Silberoxyd und Jodmethyl, also aus Salicyl-aldehydsilber, den Salicyl-aldehyd-methyl-äther, den o-Methoxy-benzaldehyd. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß auch in den gelben Salzen des Salicyl-aldehyds das Metall mit dem Phenolsauerstoff verbunden ist.

Setzt man in dem Salicyl-aldehyd zwischen dem Ringkohlenstoffatom [1] und [2] eine doppelte Bindung voraus, so enthält er die Gruppe: —CO—Ċ=Ċ—OH, ein Carbonyl und ein Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaar. Diese Gruppierung ist nach L. Claisen in den α-Triketonen, wie α-Diacetyl-benzoyl-methan, α-Acetyl-dibenzoyl-methan, α-Tribenzoyl-methan vorhanden, deren Natriumverbindungen sämtlich gelb gefärbt sind.[2])

In einer Anmerkung seiner durch scharfsinnige Kritik und Feinheit der Beobachtungen hervorragenden Abhandlung „*Beiträge zur Kenntnis der 1,3-Diketone und verwandter Verbindungen*" vergleicht L. Claisen[3]) den acidifizierenden Einfluß des Carbonyls auf das Hydroxyl eines α-Triacoyl-ketons mit dem der CO-Gruppe im Carboxyl. Claisen sieht in dem Komplex



„eine Art von Carboxylgruppe".[4])

2 Jahre vorher hatten A. W. Bishop, L. Claisen und

[1]) A. **383**, 334 (1911).

[2]) A. **291**, 63, 68, 76 u. a. m. (1896).

[3]) A. **291**, 35, Anm. (1896).

[4]) Hermann Pauly's Betrachtungen, wenn auch von anderen Gesichtspunkten ausgehend, stehen diesen nahe. Vgl. A. **383**, 261, Anm. 3 (1911).

Daß das orthoständige Phenolhydroxyl der Salicylsäure deren saure Eigenschaften verstärkt, weiß man seit Wilhelm Ostwald's grundlegenden Arbeiten: „*Über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution.*" Ph. Ch. **3**, 247 (1889). Der Einfluß des orthoständigen Phenolhydroxyls auf die molekulare Leitfähigkeit ist ein sehr großer bei der Salicylsäure, er ist verhältnismäßig stärker als der, den das Hydroxyl bei der Umwandlung der Essigsäure in Glykolsäure ausübt. Die p-Oxybenzoesäure zeigt sich nicht nur schwächer als ihre Isomeren, sondern sogar schwächer als die Benzoesäure selbst.

Digitized by Google

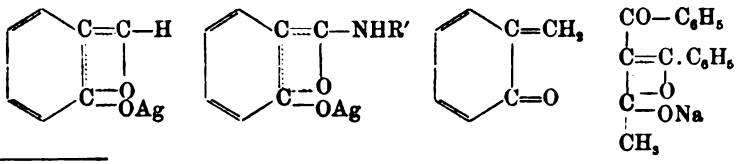
W. Sinclair[1]) für den Oxymethylencampher, der ebenfalls Metallsalze bildet, die Formel a) bewiesen. In der Anm. 27 sagt Claisen: „Allenfalls könnte auch die Formel b)

in Betracht kommen, welche aber aus manchen Gründen weniger wahrscheinlich als die obige ist."

Gerade der in dieser Formel b) ausgesprochene Gedanke scheint uns für die Formulierung der Salze des Salicyl-aldehyds und der N-Acoyl-o-oxy-benzamide höchst beachtenswert zu sein. Wir sind geneigt, anzunehmen, daß die sauren Eigenschaften des Salicyl-aldehydes und der N-Acoyl-o-oxy-benzamide auf Nebenbindungen von nicht zu vernachlässigender Stärke[2]) zwischen dem Sauerstoff des Formyls und dem des Carbonyls mit dem Kohlenstoffatom zurückzuführen sind, an dem das orthoständige Phenolhydroxyl steht. Dadurch wird Valenz am Kohlenstoff des Formyls und Carbonyls verfügbar für eine Nebenbindung am Ringkohlenstoffatom und die Bindung der beiden Ringkohlenstoffatome [1] und [2] wird ebenfalls beeinflußt. Die Valenzverteilung tritt besonders in den Salzen zutage.

In den Formeln I und II sind die Hauptbindungen durch ununterbrochene, die Nebenbindungen von nicht zu vernachlässigender Stärke durch Punkt-Linien dargestellt. Dadurch nähern sich die Formeln I und II der Formel III des Methylenchinons und man könnte darin die Ursache der gelben Farbe der Salze erblicken. Diese Erklärung ließe sich auch auf die Formeln der Salze der α-Triacoyl-methane, z. B. des α-Acetyl-dibenzoyl-methans, übertragen, wenn man ihnen die Formel IV beilegt, die auf die Formel eines Methylen-o-diketons ebenso zurückzuführen wäre wie Formel I und II auf die Formel III eines o-Methylenchinons.

I. II. III. IV.



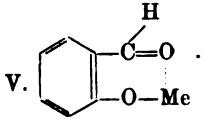
[1]) A. 281, 324 (1894).

[2]) Vgl. Z. El. Ch. 10, 580 (1904); A. 346, 378 (1906).

Digitized by Google

Mit dem Ersatz des Metalls (Ag, NH_4) durch Alkyl (Methyl) ändert sich die Valenzverteilung. Die Nebenbindung des Carbonylsauerstoffs wird so schwach, daß sie zu vernachlässigen ist, die Äther sind, was ihre normale Formel ausdrückt, farblos.

Dagegen sieht J. Stark, wie H. Pauly[1]) ihm zustimmend mitteilt, die Ursache der gelben Färbung der Metallverbindungen des Salicyl aldehyds auf Grund der Valenzelektronentheorie darin, daß bei entsprechender Nähe eine Nebenbindung zwischen dem am Phenolsauerstoff stehenden Metall und dem Formylsauerstoff angenommen werden müsse, wie dies Formel V veranschaulicht.

V. 

Die gelben Salze der anderen besprochenen Körperklassen würden sich ebenso auffassen lassen.

Beschreibung der Versuche.

Spaltung von N-Benzoyl-O-methyl-salicylsäure-amid, von Mono- und Di-methyl-salicoyl-imid.

(Mitbearbeitet von *K. Riepenkröger* † und *H. Kuckertz.*)

N-Benzoyl-O-methyl-salicylsäure-amid, $CH_3O[2]C_6H_4[1]CO.NH.CO.C_6H_5$, nach Mc Connan und Titherley[2]) aus dem Silbersalz mit Jodmethyl bereitet, bildet, zweimal aus Äthylalkohol umkrystallisiert, weiße schuppenförmige Krystalle, die bei 142° schmelzen (Mc Connan und Titherley geben den Schmelzp. 144—145°) und in alkoholischer Lösung nicht mit $FeCl_3$ reagieren.

0,1355 g Subst.: 0,35 g CO_2, 0,0648 g H_2O. — 0,2984 g Subst.: 14,4 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$	Ber. C 70,58	H 5,1	N 5,49
	Gef. „ 70,47	„ 5,35	„ 5,57.

Schüttelt man den Methyläther (1,5 g) mit 2-proc. Natronlauge (20 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur, so löst sich der Äther auf, und allmählich, rascher beim Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab, scheidet sich ein feines krystallinisches Pulver (0,5 g) ab, das aus Wasser in langen, bei 127,5° schmelzenden Nadeln krystallisiert und *O-Methyl-salicoyl-amid*

[1]) B. 48, 2016 (1915).
[2]) Soc. 89, 1332 (1906).

Digitized by Google

$CH_3O[2]C_6H_4[1]CO.NH_2$ darstellt. Ein Mischschmelzpunkt mit einem aus O-Methyl-salicoyl-chlorid und Ammoniak dargestellten O-Methyl-salicoyl-amid lag ebenfalls bei 127—128°, ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 130° schmelzenden Benzamid lag bei 102—104°. Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates vom O-Methyl-salicoyl-amid mit verdünnter Salzsäure schieden sich kleine weiße, gewaschen und getrocknet bei 121° schmelzende Nadeln von Benzoesäure aus. O-Methyl-salicylsäure schmilzt bei 97—98° (Riepenkröger).

O-Monomethyl-di-salicoyl-imid, $CH_3O[2]C_6H_4[1]CO.NH.CO[1]C_6H_4[2]OH$, Schmelzp. 189°, ist auf drei Wegen bereitet worden, erstens aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, zweitens aus Salicyl-säure-amid (13,7 g) in Pyridin (40) g mit dem nach E. Fischer[1]) dargestellten O-Methyl-salicoyl-chlorid (17 g) beim Erwärmen auf dem Wasserbad, drittens aus dem isomeren O-Methyl-o-diplosal-amid[2]); es bildet aus Alkohol umkrystallisiert kleine weiße Nadeln, seine alkoholische Lösung gibt eine braunrote Eisenchloridreaktion.

Die Analysen I und III sind mit aus dem Silbersalz, die Analysen II und IV mit aus O-Methyl-salicylsäure-chlorid bereitetem O-Monomethyldisalicoyl-imid ausgeführt.

0,1866 g Subst.: 0,4537 g CO_2, 0,082 g H_2O. — 0,1793 g Subst.: 0,4358 g CO_2, 0,0803 g H_2O. — 0,2307 g Subst.: 10,4 ccm N (20°, 762 mm). — 0,1654 g Subst.: 7,6 ccm N (18,5°, 751 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$	Ber. C 66,40	H 4,83	N 5,17
	Gef. „ 66,33, 66,31	„ 4,92, 5,01	„ 5,27, 5,32.

Zur Hydrolyse löst man das feingepulverte Imid (1 g) in 2-proc. Natronlauge (10 ccm) und erwärmt die gelbe Lösung gelinde auf dem Wasserbad bis sie farblos geworden ist. Beim Neutralisieren der erkalteten Lösung mit verdünnter Salzsäure scheidet sich Salicylsäure-amid (0,35 g) in feinen spießförmigen, bei 138—139° schmelzenden Nadeln ab. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat fällt anfangs ölig, dann erstarrend, bei 97—98° schmelzende O-Methyl-salicyl-säure aus (Kuckertz).

Doppelverbindung von O-Monomethyl-disalicoyl-imid-Silber mit O-Monomethyl-disalicoyl-imid, $C_{15}H_{12}O_4NAg + C_{15}H_{13}O_4N$, wird auf folgende Weise dargestellt: Man gibt zu einer Lösung des Imides in Chloroform (13,5 g) zunächst die äquimolekulare Menge in Chloroform gelöstes Ammoniakgas (0,85 g) und dann sofort die methyl-alkoholische Lösung der äquimolekularen Menge Silbernitrat (8,5 g); nach dem Konzentrieren der Lösung unter vermindertem Druck scheidet sich das Silbersalz (16 g) in kleinen Nadeln aus das nur 1 Atom Silber auf 2 Moleküle Imid enthält. Diesem Silbersalz kann auch durch Kochen mit Methylalkohol kein darin leicht lösliches Imid entzogen werden.

[1]) C. 1902, II, 216; Stzgsb. Akad. Wiss. Berlin 1902, 597.

[2]) Vgl. diese Abh. S. 24.

Digitized by Google

0,279 g Subst.: 0,0468 g Ag. — 0,2823 g Subst.: 0,0472 g Ag. — 0,4211 g Subst., vorher mit Methylalkohol ausgekocht: 0,0698 g Ag.

$C_{30}H_{25}O_6N_2Ag$ Ber. Ag 16,63 Gef. Ag 16,76, 16,73, 16,58.

O, O-Dimethyl-disalicoyl-imid, $[CH_3O[2]C_6H_4[1]CO]_2NH$, Schmelzp. 113 bis 114°, wird durch Umsetzung des vorstehend beschriebenen, fein zerriebenen, in Benzol aufgeschlämmten Silbersalzes mit Jodmethyl unter häufigem Schütteln nach 4 tägigem Stehen gebildet. Der Niederschlag besteht aus Jodsilber und der Hauptmenge des vorher mit dem Silbersalz verbunden gewesenen O-Monomethyl-disalicoyl-imids. Aus dem Filtrat wird das O,O-Dimethyl-disalicoylimid mit niedrig siedendem Petroläther gefällt und aus heißem Wasser in kleinen silberglänzenden Blättchen erhalten, deren alkoholische Lösung keine Eisenchloridreaktion gibt.

0,202 g Subst.: 0,4971 g CO_2, 0,0939 g H_2O. — 0,2131 g Subst.: 9,2 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$	Ber. C 67,37	H 5,26	N 4,91
	Gef. „ 67,13	„ 5,20	„ 5,03.

Übergoß man fein zerriebenes O,O-Dimethyl-salicoyl-imid (0,5 g) mit 2-proc. Natronlauge (7 ccm), so entstand zunächst eine farblose Lösung, aus der sich über Nacht feine weiße, bei 127—128° schmelzende Nadeln von O-Methyl-salicylsäure-amid abschieden. Aus dem Filtrat fällte verdünnte Salzsäure, die in durchsichtigen Blättchen krystallisierende, bei 97—98° schmelzende O-Methyl-salicylsäure (Kuckertz).

Über die Hydrolyse der drei O-Methyl-N-benzoyl-kresotin- und der drei O-Methyl-di-kresotoyl-imide.

(Bearbeitet von *Hans Hermann Aschenberg.*)[1])

Die Amide der drei Kresotinsäuren sind bekannt; man bereitete sie bequem nach dem von R. Anschütz[2]) angegebenen Verfahren durch Schütteln der Methylester mit wäßrigem Ammoniak.

Die Dimethyl-äther-ester der drei Kreotinsäuren gewinnt man nach der von Sachs und Herold[3]) für den Dimethylsalicylsäure-äther-ester gegebenen Vorschrift durch Behandeln der Natriumsalze mit Natronlauge und einem mehrfachen Überschuß von Dimethylsulfat. Die so dargestellten Äther-ester enthalten, wie die violette Eisenchloridreaktion zeigt, immer noch geringe Mengen der gewöhnlichen Ester. Eine völlige

[1]) Inaug.-Diss. „Über den Einfluß der C-Methyle in den Benzoyl-kresotoyl-imiden und den Dikresotoyl-imiden auf die Bildung ihrer Methyloverbindungen und deren Hydrolyse.“ Bonn 1924.

[2]) B. 52, 1886 (1919). [3]) B. 40, 2718 (1907).

Digitized by Google

Trennung der Äther-ester von den Estern durch fraktionierte Destillation ist nicht durchführbar, wie der Vergleich der Siedepunkte unter vermindertem Druck erkennen läßt:

p-Kresotinsäure-methyl-ester, Siedep.$_{14}$ 117° (Badt. 140°),
m- „ „ „ Siedep.$_{15}$ 138° (Badt. 155°),
o- „ „ „ Siedep.$_{14}$ 111° (Badt. 111°).

p-Kresontinsäure-dimethylätherester, Siedep.$_{14}$ 128—130° (Badt. 150°),
m- „ „ „ Siedep.$_{14}$ 137—139° (Badt. 170°),
o- „ „ „ Siedep.$_{12}$ 114—116° (Badt. 138°).

In reinem Zustand erhält man die Dimethyl-äther-ester, wenn man aus den leicht durch Umkrystallisieren rein darzustellenden O-Methyl-kresotinsäuren mit Thionylchlorid die Chloride darstellt und diese mit Methylalkohol umsetzt:

O-Methyl-p-kresotinsäure-chlorid, Siedep.$_{20}$ 148° (Badt. 165°),
O- „ -m- „ „ Siedep.$_{14}$ 149—151° (Badt. 170°),
O- „ -o- „ „ Siedep.$_{12}$ 116° (Badt. 135°).

Das N-Benzoyl-p- und -m-kresotoyl-amid sind aus den entsprechenden Amiden mit Benzoylchlorid in Pyridin bereitet worden, eine Reaktion, die bei dem o-Kresotinsäure-amid nicht gelang, weshalb es durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in das N-Benzoyl-o-kresotinsäure-amid umgewandelt wurde. Diese drei Benzoylverbindungen geben rotbraune Eisenchloridreaktionen, sowie intensiv gelb gefärbte Ammonium- und Silbersalze, aus denen bei der Behandlung mit Jodmethyl die farblosen O-Methyläther entstehen.

N-Benzoyl-p-kresotoyl-amid, $C_6H_5.CO.NH.CO[1]C_6H_3[5](CH_3)[2]OH$ schmilzt bei 206—207° unter Zersetzung und krystallisiert aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln. Das Silbersalz wird aus der Lösung des gelben Ammoniumsalzes in Methylalkohol durch eine methylalkoholische Silbernitratlösung als schwefelgelber Niederschlag gefällt.

0,1925 g Subst.: 0,0577 g Ag. — 0,1376 g Subst.: 0,0415 g Ag.

$C_{15}H_{12}O_2NAg$ Ber. Ag 29,9 Gef. Ag 30,0, 30,1.

N-Benzoyl-O-methyl-p-kresotoyl-amid, $C_6H_5.CO.NH.CO[1]C_6H_3[5](CH_3)[2]OCH_3$, Schmelzp. 160,5—161°, krystallisiert aus Alkohol in feinen, weißen, büschelförmig angeordneten Nadeln.

0,1635 g Subst.: 0,4232 g CO_2, 0,0812 g H_2O. — 0,1865 g Subst.: 0,4881 g CO_2, 0,0936 g H_2O. — 0,1429 g Subst.: 6,7 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$ Ber. C 71,51 H 5,57 N 5,20
Gef. „ 70,09, 71,39 „ 5,57, 5,62 „ 5,54.

Digitized by Google

Mit Natronlauge erwärmt, zerfällt dieser Methyläther in das bei 166° schmelzende *O-Methyl-p-kresotinsäureamid*[1]) und Benzoesäure.

N-Benzoyl-m-kresotoyl-amid, $C_6H_5.CO.NH.CO[1]C_6H_3[4](CH_3)[2]OH$, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, glänzenden, bei 169,5° schmelzenden Blättchen.

0,1948 g Subst.: 0,5018 g CO_2, 0,0938 g H_2O. — 0,2041 g Subst.: 9 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$	Ber. C 70,56	H 5,14	N 5,49
	Gef. „ 70,27	„ 5,39	„ 5,22.

Silbersalz, schwefelgelber Niederschlag.

0,0822 g Subst.: 0,0245 g Ag.

$C_{15}H_{12}O_3NAg$ Ber. Ag 29,9 Gef. Ag 29,8.

N-Benzoyl-O-methyl-m-kresotoyl-amid, $C_6H_5.CO.NH.CO[1]C_6H_3[4](CH_3)[2]OCH_3$, Schmelzp. 129°, krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, wird von Natronlauge in das bei 145° schmelzende *O-Methyl-m-kresotinsäureamid* und in Benzoesäure zerlegt.

0,1309 g Subst.: 0,344 g CO_2, 0,0629 g H_2O. — 0,1021 g Subst.: 4,8 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$	Ber. C 71,51	H 5,57	N 5,20
	Gef. „ 71,67	„ 5,57	„ 5,54.

N-Benzoyl-o-kresotoyl-amid, $C_6H_5.CO.NH.CO[1]C_6H_3[3](CH_3)[2]OH$, Schmelzp. 147,5—148°, aus o-Kresotoyl-amid durch Erhitzen mit Benzoylchlorid bereitet.

0,1542 g Subst.: 0,3976 g CO_2, 0,0745 g H_2O. — 0,1984 g Subst.: 9 ccm N (14°, 762 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$	Ber. C 70,56	H 5,14	N 5,49
	Gef. „ 70,54	„ 5,41	„ 5,41.

Silbersalz, schwefelgelber Niederschlag.

0,1400 g Subst.: 0,0422 g Ag. — 0,1863 g Subst.: 0,0559 g Ag.

$C_{15}H_{12}O_3NAg$ Ber. Ag 29,9 Gef. 30,19, 30,02.

N-Benzoyl-O-methyl-o-kresotoyl-amid, $C_6H_5.CO.NH.CO[1]C_6H_3[3](CH_3)[2]OCH_3$, Schmelzp. 83°, wird aus seiner Benzollösung durch Petroläther als gelbe, klebrige Masse gefällt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, oder aus seiner ätherischen Lösung durch Petroläther gefällt. Natronlauge zerlegt dieses Amid in das bei 102° schmelzende *O-Methyl-o-kresotoyl-amid* und Benzoesäure.

0,101 g Subst.: 4 ccm N (13°, 768 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$ Ber. N 5,20 Gef. 4,77.

Die drei *Di-kresotoyl-imide*, ihre Ammoniumverbindungen und Metallsalze sind in einer bereits veröffentlichten Abhand-

[1]) Vgl. A. **244**, 66 (1888), dort ist der Schmelzp. 163° angegeben.

Digitized by Google

lung: „*Über α-Dikresotide*“ [1]) beschrieben; ihre O-Monomethyläther sind teils aus den Silbersalzen mit Jodmethyl, teils aus den Kresotinsäure-amiden in Pyridin mit O-Methyl-kresotin-säure-chloriden bereitet worden.

O-Methyl-di-p-kresotoyl-imid, $\begin{matrix}CH_3O[2]C_6H_3[5](CH_3)[1]CO\\HO[2]C_6H_3[5](CH_3)[1]CO\end{matrix}\!>\!NH$,

Schmelzp. 193—194°, krystallisiert aus Alkohol in feinen weißen Nadeln.

0,1708 g Subst.: 0,4284 g CO_2, 0,085 g H_2O. — 0,1247 g Subst.: 5,3 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$	Ber. C 68,23	H 5,68	N 4,68
	Gef. „ 68,41	„ 5,57	„ 4,96.

Mit Natronlauge wird diese Verbindung zerlegt in das bei 178—178,5° schmelzende *p-Kresotinsäure-amid* und die bei 67° schmelzende O-Methyl-p-kresotinsäure.

O-Methyl-di-m-kresotoyl-imid, $CH_3O[2]C_6H_3[4](CH_3)[1]CO.NH.CO[1]C_6H_3[4](CH_3)[2]OH$, Schmelzp. 196—197°, ist sowohl aus dem Silbersalz als aus dem m-Kresotinsäureamid bereitet worden, es wird durch Natronlauge in das bei 184° schmelzende *m-Kresotinsäure-amid* und O-Methyl-m-kresotinsäure gespalten.

0,187 g Subst.: 0,4674 g CO_2, 0,0989 g H_2O. — 0,1418 g Subst.: 5,2 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$	Ber. C 68,23	H 5,68	N 4,68
	Gef. „ 68,19	„ 5,12	„ 4,36.

O-Methyl-di-o-kresotoyl-imid, $CH_3O[2]C_6H_3[3](CH_3)[1]CO.NH.CO[1]C_6H_3[3](CH_3)[2]OH$, Schmelzp. 93°, ist nur durch Kondensation von O-Kresotinsäure-amid in Pyridin mit O-Methyl-o-kresotinsäure-chlorid erhalten worden, es krystallisiert in farblosen Krystallen.

0,199 g Subst.: 0,4927 g CO_2, 0,1101 g H_2O.

$C_{17}H_{17}O_4N$	Ber. C 68,23	H 5,68
	Gef. „ 67,54	„ 6,19.

Durch Natronlauge wird dieses Imid zerlegt in das bei 112° schmelzende *o-Kresotinsäure-amid* und die bei 79° schmelzende O-Methyl-o-kresotinsäure.

IIIa. Amide der p-Oxybenzoesäure und der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure oder des Diplosals.

(Bearbeitet von *Carl Zerbe*.)[2])

Die zu den im nachfolgenden beschriebenen Versuchen nötige p-Oxybenzoesäure hatten die Farbenfabriken vorm.

---

[1]) A. **439**, 9, 15, 18 (1924).

[2]) Inaug.-Diss.: „Beiträge zur Kenntnis der Amide der p-Oxybenzoesäure, der Acetyl- und der p-Oxybenzoyl-p-oxy-benzoesäure“, Bonn 1922.

Digitized by Google

Friedr. Bayer & Co. die Güte in reichlicher Menge zur Verfügung zu stellen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Der Abschnitt zerfällt in zwei Unterabteilungen, in A. *Abkömmlinge der p-Oxybenzoesäure*; B. *Abkömmlinge der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure oder des p-Diplosals.*

A. Abkömmlinge der p-Oxybenzoesäure.

p-Oxy-benzoyl-chlorid, $HO[4]C_6H_4[1]COCl$ entsteht, wie Eduard Kopetschni und Ladislaus Karczag[1]) mitteilten, durch Einwirkung von Thionylchlorid auf p-oxybenzoesaures Natrium, ist aber nicht von den genannten Forschern beschrieben worden. Durch Ausziehen des Reaktionsproduktes mit niedrig siedendem Ligroin von Chlornatrium getrennt, hinterbleibt das p-Oxybenzoylchlorid nach dem Abdestillieren des Ligroins unter vermindertem Druck als gelbliches, ähnlich wie Benzoylchlorid riechendes Öl, das sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt, aber bei einer Chlorbestimmung einen ziemlich gut stimmenden Wert ergab:

0,213 g Subst.: 0,193 g AgCl.

$C_7H_5O_2Cl$	Ber. Cl 22,8	Gef. 22,5.

Mit Äthylalkohol behandelt, geht das Chlorid in den bei 112,5° schmelzenden *p-Oxybenzoesäure-äthylester*[2]) über, mit Ammoniak, Anilin und p-Toluidin in Chloroform umgesetzt, gibt es das bei 162° schmelzende *p-Oxybenzamid*[3]), das bei 196—197° schmelzende *p-Oxybenzoyl-anilid*[4]) und das bei 203—204° schmelzende *p-Oxybenzoyl-p-toluidid*, $HO[4]C_6H_4[1]CO.NH[4]C_6H_4[1]CH_3$, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert:

0,1433 g Subst.: 0,3903 g CO_2, 0,0704 g H_2O. — 0,0829 g Subst.: 4,2 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$	Ber. C 74,0	H 5,7	N 6,2
	Gef. „ 74,3	„ 5,4	„ 5,87.

Di-p-oxybenzoyl-imid, $[HO[4]C_6H_4[1]CO]_2NH$, entsteht nach der von Schulerud[5]) für die Darstellung des Disalicoylimides gegebenen Vorschrift.

Man leitet Chlorwasserstoffgas so lange in das geschmolzene p-Oxybenzamid bei 190° ein, bis die Masse sich breiartig verdickt. Nach dem Erkalten behandelt man die Reaktionsmasse mit Wasser und krystallisiert

---

[1]) B. 47, 237 (1914).

[2]) Vgl. A. 139, 146 (1866): C. Graebe stellte den Ester aus der Säure dar.

[3]) Vgl. J. pr. Ch. 16, 50 (1877): Oskar Hartmann stellte das Amid aus dem Ester dar.

[4]) Vgl. J. pr. Ch. 16, 444 (1877): Hugo Kupferberg stellte das Anilid aus der Säure mit Anilin und PCl_3 dar.

[5]) J. pr. Ch. 22, 290 (1880).

Digitized by Google

das darin unlösliche Di-p-oxybenzoyl-imid aus Eisessig um, aus dem es sich in derben Krystallaggregaten abscheidet. Nach vorhergehender Sinterung und Braunfärbung schmilzt das Imid gegen 215° zu einer gelblich braunen Flüssigkeit.

0,134 g Subst.: 0,3231 g CO_2, 0,0562 g H_2O. — 0,1332 g Subst.: 6,9 ccm N (28°, 760 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$	Ber.	C 65,4	H 4,3	N 5,4
	Gef.	„ 65,64	„ 4,69	„ 5,59.

Mit Eisenchlorid gibt das Imid in alkoholischer Lösung eine schwache Braunfärbung. Das Imid ist in Alkohol schwer löslich, in heißem Wasser, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin unlöslich, dagegen löst es sich leicht in heißem Eisessig.

Im Gegensatz zu dem Disalicoyl-imid ist das Di-p-oxybenzoyl-imid nicht fähig, Salze zu bilden, wohl löst es sich, wenn auch viel schwerer als das Disalicoyl-imid, in wäßrigem Ammoniak auf, aber ohne die für das Disalicoyl-imid-Ammonium so kennzeichnende gelbe Farbe. Nach dem Verdunsten seiner ammoniakalischen Lösung bleibt unverändertes Di-p-oxybenzoyl-imid zurück.

Acetoyl-p-oxybenzoyl-chlorid, $CH_3CO.O[4]C_6H_4[1]COCl$, Siedep.$_{12}$ 144° ist nach der Vorschrift von Emil Fischer und Refik Kadisadé[1]) bereitet worden; es gibt in ätherischer Lösung mit Ammoniak, Anilin und p-Toluidin behandelt Amid, Anilid und p-Toluidid der Acetoyl-p-oxybenzoesäure, drei Verbindungen, die auch aus den entsprechenden Abkömmlingen der p-Oxybenzoesäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhalten worden sind.

O-Acetoyl-p-oxybenz-amid, $CH_3CO.O[4]C_6H_4[1]CONH_2$, Schmelzp. 179,5° krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen.

0,0873 g Subst.: 0,1939 g CO_2, 0,0399 g H_2O. — 0,1238 g Subst.: 8 ccm N (17°, 768 mm).

$C_9H_9O_3N$	Ber.	C 60,3	H 5,0	N 7,8
	Gef.	„ 60,6	„ 5,02	„ 7,56.

O-Acetoyl-p-oxybenz-anilid, $CH_3CO.O[4]C_6H_4[1]CO.NH.C_6H_5$, Schmelzpunkt 160—161°, krystallisiert aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln.

0,113 g Subst.: 0,2937 g CO_2, 0,053 g H_2O. — 0,1179 g Subst.: 5,2 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$	Ber.	C 70,6	H 5,1	N 5,5
	Gef.	„ 70,9	„ 5,2	„ 5,23.

O-Acetoyl-p-oxybenz-p-toluidid, Schmelzp. 174—175°, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in verfilzten, silberglänzenden Nädelchen.

---

[1]) B. 52, 72 (1919).

Digitized by Google

0,0902 g Subst.: 0,2368 g CO_2, 0,0427 g H_2O. — 0,1658 g Subst.: 7,2 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{16}H_{15}O_5N$	Ber.	C 71,4	H 5,6	N 5,2
	Gef.	„ 71,6	„ 5,3	„ 5,3.

Di-acetoyl-p-oxybenzoyl-imid, $[CH_3CO.O[4]C_6H_4[1]CO]_2NH$, aus dem Imid mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure bei 90° dargestellt, wird nach Behandlung mit Eiswasser aus Eisessig umkrystallisiert; es beginnt bei 165° zu sintern und schmilzt völlig bei 174°.

0,0877 g Subst.: 0,2024 g CO_2, 0,0349 g H_2O. — 0,0914 g Subst.: 0,2102 g CO_2, 0,0365 g H_2O. — 0,0877 g Subst.: 3,3 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{18}H_{15}O_6N$	Ber.	C 63,3	H 4,4	N 4,1
	Gef.	„ 62,9, 62,7	„ 4,45, 4,47	„ 4,37.

B. Abkömmlinge der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure oder des p-Diplosals.

Acetoyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoyl-chlorid, *Acetoyl-p-diplosal-chlorid*, $CH_3CO.O[4]C_6H_4[1]CO.O[4]C_6H_4[1]COCl$, Schmelzp. 114—115°, erhält man aus der Acetoyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure[1]) in Chloroform mit Phosphorpentachlorid; nach Beendigung der Reaktion werden Chloroform und Phosphoroxychlorid abdestilliert und der Rückstand wird durch Umkrystallisieren aus Ligroin in kleinen Blättchen erhalten.

0,242 g Subst.: 0,109 g AgCl.

$C_{16}H_{11}O_5Cl$	Ber.	Cl 11,1	Gef. Cl 10,8.

Das Acetoyl-p-diplosalchlorid gibt mit Alkohol den Äthylester, mit Ammoniakgas, Anilin und p-Toluidin in Chloroformlösung umgesetzt das Amid, Anilid und p-Toluidid des Acetoyl-p-diplosals.

Acetoyl-p-diplosal-äthylester, Schmelzp. 94—95° krystallisiert aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln.

0,1458 g Subst.: 0,3533 g CO_2, 0,0636 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_6$	Ber.	C 65,8	H 4,9
	Gef.	„ 66,2	„ 4,88.

Acetoyl-p-diplosal-amid, $CH_3CO.O[4]C_6H_4[1]CO.O[4]C_6H_4[1]CO.NH_2$, Schmelzp. 201—202° bildet aus verdünntem Alkohol krystallisiert, mikroskopische Nädelchen.

0,0963 g Subst.: 0,2265 g CO_2, 0,0345 g H_2O. — 0,0948 g Subst.: 3,9 ccm N (15°, 765 mm).

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ber.	C 64,2	H 4,3	N 4,7
	Gef.	„ 64,4	„ 4,0	„ 4,82.

Acetoyl-p-diplosal-anilid, Schmelzp. 197—198°, krystallisiert aus Alkohol in Form farbloser Nädelchen.

---

[1]) Emil Fischer u. A. Refik Kadisadé, B. 52, 73 (1919).

Digitized by Google

0,1543 g Subst.: 0,399 g CO_2, 0,0634 g H_2O. — 0,1332 g Subst.: 4,2 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{22}H_{17}O_5N$	Ber.	C 70,4	H 4,5	N 3,7
	Gef.	„ 70,7	„ 4,59	„ 3,6.

Acetoyl-p-diplosal-p-toluidid, schmilzt bei 212—213° unter Zersetzung und bildet, aus Alkohol krystallisiert, schwach gelblich gefärbte Nädelchen.

0,1658 g Subst.: 0,4327 g CO_2, 0,0696 g H_2O. — 0,1330 g Subst.: 4,2 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{23}H_{19}O_5N$	Ber.	C 70,9	H 4,9	N 3,6
	Gef.	„ 71,2	„ 4,6	„ 3,61.

III b. Amide der m-Oxy-benzoesäure und der m-Oxy-benzoyl-m-oxy-benzoesäure oder des m-Diplosals.

(Bearbeitet von *Fritz Krone*).[1])

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hatte die Güte, m-Amino- und m-Oxy-benzoesäure als Ausgangsmaterialien für die im nachfolgenden beschriebenen Versuche in reichlicher Menge zur Verfügung zu stellen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

A. Abkömmlinge der m-Oxy-benzoesäure.

m-Oxy-benzoyl-chlorid[2]), HO[3]C_6H_4[1]COCl, Siedep.$_{0,5}$ 110—113° (Badtemperatur 142—143°), bildet, wie das p-Oxy-benzoyl-chlorid bereitet, nach der Destillation im Hochvakuum ein schwach gelblich gefärbtes, stechend riechendes Öl, das sich, auch im geschlossenen Rohr aufbewahrt, bald braun färbt und sehr merklich zersetzt. Das frisch destillierte Chlorid gab jedoch bei der Analyse stimmende Werte.

0,3538 g Subst.: 0,3287 g AgCl. — 0,2547 g Subst.: 0,2395 g AgCl.

$C_7H_5O_2Cl$ Ber. Cl 22,66 Gef. Cl 22,98, 23,26.

Mit Methyl- und Äthylalkohol behandelt, geht das Chlorid in den *m-Oxybenzoesäure-methyl-ester*, Siedep.$_{17}$ 178° und den *m-Oxy-benzoesäure-äthyl-ester*, Siedep.$_{17}$ 180°, mit Ammoniakgas, Anilin und p-Toluidin in Chloroformlösung umgesetzt in das *m-Oxy-benzamid*, Schmelzp. 167°, *m-Oxy-benzanilid*, Schmelzp. 154—155° und in das *m-Oxy-benz-p-toluidid* über,

---

[1]) Inaug.-Dissert.: „Beiträge zur Kenntnis der Amide der m-Oxybenzoesäure, der Acetoyl- und der m-Oxybenzoyl-m-oxy-benzoesäure." Troisdorf 1922.

[2]) Eduard Kopetschni u. Ladislaus Karczag, D.R.P. 262883, 266351; Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenfabrik 11, 211—213; vgl. Hans Meyer, M. 22, 430 (1901).

Digitized by Google

Schmelzp. 163°; letztere Verbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln und gab bei der Analyse folgende Werte:

0,1238 g Subst.: 0,335 g CO_2, 0,062 g H_2O. — 0,1964 g Subst.: 10,9 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$	Ber.	C 74,0	H 5,7	N 6,2
	Gef.	„ 73,82	„ 5,6	„ 6,19.

Versuche, das *Di-m-benzoyl-imid* aus dem m-Oxybenzoyl-amid durch Chlorwasserstoffgas in der Hitze oder durch Umsetzung mit m-Oxy-benzoylchlorid zu gewinnen, schlugen fehl.

Acetoyl-m-oxy-benzoyl-chlorid, $CH_3.CO.O[3]C_6H_4[1]COCl$, Siedep.$_{19}$ 155° wird durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck des Reaktionsproduktes von Phosphorpentachlorid auf Acetoyl-m-oxy-benzoesäure in Chloroform als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten.

0,2737 g Subst.: 0,5441 g CO_2, 0,0865 g H_2O. — 0,3217 g Subst.: 0,2308 g AgCl.

$C_9H_7O_3Cl$	Ber.	C 54,4	H 3,55	Cl 17,86
	Gef.	„ 54,2	„ 3,54	„ 17,75.

Acetoyl-m-oxy-benzoyl-chlorid gibt bei der Umsetzung mit Methylalkohol nicht den entsprechenden Methylester, sondern Essigsäure-methylester und m-Oxy-benzoesäure-methylester. Dagegen wird jener leicht aus dem letzteren durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid gewonnen.

Acetoyl-m-oxy-benzoesäure-methylester, Schmelzp. 29°, Siedep.$_{17}$ 156°, wasserhelle Flüssigkeit, die beim Abkühlen fest wird, aber gern im Zustand der Überschmelzung bleibt.

0,2159 g Subst.: 0,4876 g CO_2, 0,1029 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$	Ber.	C 61,8	H 5,2
	Gef.	„ 61,5	„ 5,3.

Mit Ammoniakgas, Anilin und p-Toluidin in Chloroformlösung behandelt, liefert das Acetoyl-m-oxy-benzoyl-chlorid die folgenden Amide:

O-Acetoyl-m-oxybenz-amid, Schmelzp. 140°, krystallisiert aus Alkohol in breiten Nadeln.

0,1806 g Subst.: 0,3986 g CO_2, 0,0856 g H_2O (ausgeführt von Dr. Wilhelm Lamberz). — 0,2 g Subst.: 14,9 ccm N (24°, 760 mm).

$C_9H_9O_3N$	Ber.	C 60,3	H 5,0	N 7,8
	Gef.	„ 60,2	„ 5,3	„ 8,2.

O-Acetoyl-m-oxybenz-anilid, Schmelzp. 127°, krystallisiert aus Alkohol in feinen weißen Blättchen.

0,2015 g Subst.: 0,5269 g CO_2, 0,097 g H_2O. — 0,1942 g Subst.: 9,8 ccm N (27°, 760 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$	Ber.	C 70,6	H 5,1	N 5,5
	Gef.	„ 70,1	„ 5,3	„ 5,5.

O-Acetoyl-m-oxybenz-p-toluidid, Schmelzp. 119°, krystallisiert aus Alkohol in feinen weißen Blättchen.

Digitized by Google

0,1994 g Subst.: 0,5202 g CO_2, 0,0956 g H_2O. — 0,1993 g Subst.: 9,6 ccm N (26°, 760 mm).

$C_{16}H_{15}O_6N$	Ber.	C 71,4	H 5,6	N 5,2
	Gef.	„ 71,2	„ 5,6	„ 5,2.

Zur Darstellung der *m-Oxy-benzoyl-m-oxy-benzoesäure*, des *Didepsids* der *m-Oxy-benzoesäure*, des *m-Diplosals* standen zwei Wege zur Verfügung: Einmal konnte man m-Oxy-benzoesäure mit Phosphoroxychlorid behandeln. Auf diese Weise erhielten Emil Fischer und Karl Freudenberg[1]) aus p-Oxybenzoesäure mit Phosphoroxychlorid die p-Oxybenzoyl-p-oxy-benzoesäure in 40 bis 50 Proc. Ausbeute. Die m-Oxybenzoesäure gab mit Phosphoroxychlorid nur ganz geringe Mengen von m-Diplosal.

Dagegen führte der von Emil Fischer[2]) zuerst beschrittene Umweg zum Ziel; er bereitete zunächst die Carbomethoxy-phenol-carbonsäure-chloride und setzte sie mit Phenol-carbonsäuren zu den Carbomethoxy-derivaten der Depside um, in denen er mit Ammoniak die Carbomethoxygruppe durch Wasser-

[1]) A. **372**, 32 (1910).

[2]) B. **41**, 2875 (1908). E. Fischer beginnt diese Abhandlung mit folgenden Sätzen: „Bekanntlich sind die Chloride der Phenolcarbonsäuren auf dem gewöhnlichen Wege nicht darstellbar, weil die Chloride des Phosphors nicht allein das Carboxyl, sondern auch die Hydroxyle angreifen und phosphorhaltige Produkte geben. Derselben Schwierigkeit bin ich bei der Synthese von tyrosinhaltigen Polypeptiden begegnet. Ich habe sie aber überwunden durch Anwendung der Carbomethoxyverbindung". Dazu verweist E. Fischer auf die Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1908, 542 und C. **1908** II., 314.

Diese Ausführungen sind in zweifacher Hinsicht nicht zutreffend. E. Fischer hatte vergessen, daß ich schon 1896 auf der Naturforscher-Versammlung in Frankfurt, an der wir beide teilnahmen, über die merkwürdige Bildung der freien Chloride solcher o-Oxybenzoesäuren mittels Phosphorpentachlorid vorgetragen hatte, deren Phenolhydroxyl durch einen zweiten dazu orthoständigen Substituenten vor der Einwirkung des dabei auftretenden Phosphoroxychlorids geschützt wird. Vgl. B. **30**, 221 (1897). Für dieses *Gesetz der Bildung freier o-Phenolcarbonsäurechloride* habe ich in der Versammlung der Bunsen-Gesellschaft zu Bonn 1904 eine Erklärung mitgeteilt: vgl. Z. El. Ch. **10**, 580 (1904); A. **346**, 379 (1906). Nach seinem bedeutenden Vortrag: „*Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen*" auf der Naturforscher-Versammlung in Wien 1913, in dem E. Fischer ebenfalls die freien o-Phenolcarbonsäurechloride nicht erwähnte, erinnerte ich ihn nach dem Vortrag an meine alten Versuche, auf die er dann auch in seinem gedruckten Bericht hinweist, für die Gesetzmäßigkeit der Bildung freier orthosubstituierter o-Phenolcarbonsäure-chloride einen

Digitized by Google

stoff ersetzte und so die Depside selbst erhielt. Später ersetzten E. Fischer, Max Bergmann und Werner Lipschitz[1]) bei der Gallussäure und E. Fischer und A. Refik Kadisadé[2]) bei der p-Oxybenzoesäure die Carbomethoxygruppe durch die Acetoylgruppe, die letzteren stellten so aus Acetoyl-p-oxybenzoyl-chlorid und p-Oxy-benzoe-säure die Acetoyl-p-oxybenzoyl-p-oxy-benzoesäure und daraus mit Ammoniak die p-Oxybenzoyl-p-oxy-benzoesäure, das p-Diplosal dar. Auf dieselbe Weise gelang es aus Acetoyl-m-oxy-benzoyl-chlorid und m-Oxybenzoesäure die *Acetoyl-m-oxy-benzoyl-m-oxy-benzoesäure*, das *Acetoyl-m-diplosal* und daraus mit Ammoniak die *m-Oxy-benzoyl-m-oxy-benzoesäure*, das *m-Di-plosal* zu bereiten.

Acetoyl-m-oxy-benzoyl-m-oxy-benzoesäure, *Acetoyl-m-diplosal*, $CH_3CO.O[3]C_6H_4[1]CO.O[3]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmelzp. 148°, ist auch aus m-Diplosal durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid erhalten worden, krystallisiert aus 50-proc. Essigsäure in weißen körnigen Massen.

0,1994 g Subst.: 0,4677 g CO_2, 0,0713 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_6$	Ber. C 64,0	H 4,0
	Gef. „ 63,99	„ 4,0.

Acetoyl-m-oxy-benzoyl-m-oxy-benzoyl-chlorid, *Acetoyl-m-diplosalchlorid*, Schmelzp. 63°, Siedep.$_{0,5}$ 190—200°, bildet nach der Destillation eine zähflüssige wasserhelle Masse, die allmählich strahlenförmig krystallisiert, es ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform.

---

treffenden Ausdruck prägend; er schreibt: „Nur wenn das Hydroxyl zwischen ein benachbartes Carboxyl und einen zweiten Substituenten *eingeklemmt*“ (von mir kursiv geschrieben) „ist, wird es der Wirkung des Chlorphosphors entzogen und dadurch die Darstellung des einfachen Säurechlorids ermöglicht.“ Vgl. B. **46**, 3259 (1913).

Zweitens war schon lange bevor E. Fischer aus Carbomethoxyphenol-carbonsäuren die Chloride bereiten lehrte, der Weg gefunden, aus Acetoyl-o-oxy-benzol-carbonsäuren, deren Phenol-hydroxyl nicht durch einen zweiten Orthosubstituenten geschützt — eingeklemmt — ist, die Chloride darzustellen. Denn kurze Zeit nach der Aufklärung der Reaktion von Phosphorpentachlorid auf Monoxybenzoesäuren hatte ich im Verein mit Ed. Gildemeister aus Acetylsalicylsäure das Chlorid gewonnen. Vgl.: *Lehrbuch der org. Chemie* von August Kekulé, **4**, 187 (1887). Auf die Verwendung sowohl freier, als acetoylierter Phenol-o-carbonsäure-chloride, als auch acetoylierter aliphatischer Oxysäure-chloride zu kernsynthetischen Reaktionen, besonders zur Gewinnung einer Reihe von Vertretern der Benzo-tetronsäure- und der Tetronsäuregruppe — vor 1908 — sei im Vorübergehen hingewiesen; vgl. B. **36**, 463, 468 (1903). R. Anschütz.

[1]) B. **51**, 45 (1918). [2]) B. **52**, 72 (1919).

Digitized by Google

0,1423 g Subst.: 0,3152 g CO_2, 0,0432 g H_2O. — 0,1727 g Subst.: 5,7 ccm $^n/_{10}$-NO_3Ag.

$C_{16}H_{11}O_7Cl$	Ber. C 60,28	H 3,48	Cl 11,1
	Gef. „ 60,35	„ 3,4	„ 11,8.

In ätherischer Lösung mit Ammoniakgas, Anilin und p-Toluidin behandelt, liefert das Chlorid das Amid, Anilid und p-Toluidid des Acetoyl-m-diplosals.

Acetoyl-m-oxy-benzoyl-m-oxybenz-amid, Acetoyl-m-diplosalamid, Schmelzpunkt 138°, wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1545 g Subst.: 0,3673 g CO_2, 0,0618 g H_2O. — 0,1578 g Subst.: 5,8 ccm N (28°, 758 mm).

$C_{16}H_{13}O_5N$	Ber. C 64,2	H 4,3	N 4,7
	Gef. „ 64,8	„ 4,5	„ 4,0.

Acetoyl-m-oxybenzoyl-m-oxybenz-anilid, Acetoyl-m-diplosal-anilid, Schmelzp. 133°, scheidet sich aus verdünntem Alkohol beim Erkalten in weißen, körnigen Aggregaten ab.

0,1193 g Subst.: 0,3045 g CO_2, 0,0514 g H_2O. — 0,2436 g Subst.: 8,2 ccm N (26°, 756 mm).

$C_{22}H_{17}O_5N$	Ber. C 70,4	H 4,5	N 3,7
	Gef. „ 69,6	„ 4,8	„ 3,7.

Acetoyl-m-oxybenzoyl-m-oxybenz-p-toluidid, Schmelzp. 148°, scheidet sich aus Alkohol beim Erkalten in weißen, körnigen Aggregaten aus.

0,1548 g Subst.: 0,3996 g CO_2, 0,0746 g H_2O. — 0,1995 g Subst.: 6,8 ccm N (29°, 752 mm).

$C_{23}H_{19}O_5N$	Ber. C 70,9	H 4,9	N 3,6
	Gef. „ 70,4	„ 5,4	„ 3,7.

m-Oxy-benzoyl-m-oxy-benzoesäure, m-Diplosal, HO[3]C_6H_4[1]-COO[3]C_6H_4[1]CO_2H, Schmelzp. 199°, wird in guter Ausbeute durch Auflösen von Acetoyl-m-diplosal (29) in normaler Ammoniaklösung (20 ccm) unter Zusatz von etwas Aceton (0,1 ccm) erhalten, es ist identisch mit dem von Emil Fischer aus dem Carbomethoxy-m-diplosal ebenso dargestellten Didepsid der m-Oxy-benzoesäure. Mit Thionylchlorid wird aus der m-Oxybenzoyl-m-oxy-benzoesäure ihr *Chlorid* erhalten, aus dem mit Ammoniakgas in Benzollösung das *Amid*, mit Anilin und p-Toluidin in ätherischer Lösung das *Anilid* und *p-Toluidid des m-Diplosals* hergestellt wurden.

m-Oxy-benzoyl-m-oxy-benzamid, m-Diplosal-amid, HO[3]C_6H_4[1]-CO.O[3]C_6H_4[1]CO.NH_2, Schmelzp. 178°, krystallisiert aus Alkohol in feinen Blättchen und *lagert sich weder beim Erhitzen noch mit Ammoniak in das noch unbekannte Di-m-benzoyl-imid* um.

Digitized by Google

0,1462 g Subst.: 0,3498 g CO_2, 0,0562 g H_2O. — 0,1663 g Subst.: 7,6 ccm N (27°, 762 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$	Ber. C 65,4	H 4,3	N 5,4
	Gef. „ 65,25	„ 4,3	„ 5,0.

m-Oxy-benzoyl-m-oxybenz-anilid, *m-Diplosal-anilid*, Schmelzp. 205°, krystallisiert aus heißem Wasser in feinen, weißen Blättchen.

0,1357 g Subst.: 0,3593 g CO_2, 0,0534 g H_2O. — 0,2047 g Subst.: 7,6 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{20}H_{15}O_4N$	Ber. C 72,1	H 4,5	N 4,2
	Gef. „ 72,2	„ 4,4	„ 4,4.

m-Oxy-benzoyl-m-oxy-benz-p-toluidid, *m-Diplosal-p-toluidid*, Schmelzpunkt 234°, krystallisiert aus Alkohol beim Erkalten in feinen, weißen Blättchen.

0,1346 g Subst.: 0,3577 g CO_2, 0,0579 g H_2O. — 0,2564 g Subst.: 8,1 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{21}H_{17}O_4N$	Ber. C 72,6	H 4,9	N 4,0
	Gef. „ 72,47	„ 4,81	„ 4,02.

Über Trimethylcellulose A und ihre Spaltung;

von *Kurt Hess* und *Wilhelm Weltzien.*

(XI. Mitteilung[1]) über Cellulose).

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

[Eingegangen am 23. Dezember 1924.]

In der VIII. Mitteilung[2]) war das Ziel der Cellulose-Methylierung so weit erreicht worden, daß eine alkalilösliche Form chemisch grundsätzlich intakter Cellulose, die wir Cellulose A nennen, 42—43 Proc. Methoxyl aufgenommen hatte, während sich für eine Trimethylcellulose 45,57 Proc.[3]) berechnen. Die aus theoretischen Gründen nicht unwesentliche Aufnahme von

[1]) X. Mitteilung Z. Ang. **37**, 993 (1924).

[2]) A. **435**, 76 (1923).

[3]) In A. **435**, 77 (1923) muß der Druckfehler 44,59 Proc. zu 45,57 berichtigt werden.

Digitized by Google

Methoxyl bis zu diesem Betrage haben wir für Cellulose A neuerdings praktisch erreicht.

Man erhält ohne Schwierigkeiten Präparate von Trimethylcellulose A mit dem Gehalt von durchschnittlich **45,0** Proc. Methoxyl, wenn man nach Maßgabe der Methoxylaufnahme *die Alkalikonzentration schließlich auf 2:1 steigert* und hierbei auch einen großen Alkaliüberschuß gegenüber der zugegebenen Menge Dimethylsulfat einhält. Um zu verhindern, daß bei der hohen Alkalikonzentration das Dimethylsulfat ausschließlich der Verseifung bzw. der Methylätherbildung anheimfällt, muß in diesem Stadium der Alkylierung bei niedrigerer Temperatur (50—60°) gearbeitet werden als zu Beginn der Alkylaufnahme. Im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Polysaccharid-alkylierungen[1]) wurde gefunden, daß gerade unter diesen Umständen die einzige Möglichkeit für eine weitere Einführung von Alkylgruppen besteht.

Es ist weiterhin für eine erfolgreiche Alkylierung nicht gleichgültig, in welchem *Verteilungszustand* das Material der Reaktion unterworfen wird. Präparate ohne bzw. mit geringem Methoxylgehalt lösen sich bei den jeweils angewandten geringeren Alkalikonzentrationen auf. Die Alkalilöslichkeit nimmt aber mit der Zunahme des Methoxylgehaltes immer mehr ab. Aus diesem Grunde muß man bei späteren Alkylierungen das Material zunächst in kaltem Wasser lösen; durch Zusatz von festem Natriumhydroxyd bringt man es dann im äußerst fein verteilten Zustand zur Ausfällung. Bei derartigen Ansätzen, wird auffallenderweise die Reaktionsfähigkeit der Substanz trotz dieses ungelösten Zustandes *nicht* beeinträchtigt, während andererseits die Zerstörung oder Veränderung der Methylate durch das hochkonzentrierte warme Alkali infolge der Unlöslichkeit vermindert wird. Auch hier erfolgt also für die Alkylierung ein Durchreagieren unabhängig vom Lösungs-

[1]) So ist es Irvine und Hirst [Soc. 123, 529 (1923)] nicht gelungen, über 42—43 Proc. Methoxyl im Durchschnitt in die Baumwollcellulose einzuführen. Die Angabe von Denham [Soc. 119, 81 (1921)] über ein Methylat von 44,6 Proc. CH_3O ist anscheinend ein Ausnahmefall. Heuser und v. Neuenstein [Cellulosechemie 4,94, 105 (1922)] haben nicht über 39 Proc. Methoxyl in eine teilweise abgebaute Hydrocellulose, Karrer nicht mehr als 42 Proc. Methoxyl in seine Licheninpräparate eingeführt [Helv. chim. acta VII. 363 (1924)].

Digitized by Google

zustand[1]), wie es ähnlich aus den Alkylierungsversuchen von Denham und Irvine für unlösliche Baumwollcellulose hervorgeht.

Beachtet man diese für die Alkylierung vermutlich auch anderer Polysaccharide wichtigen Gesichtspunkte, so wird man schwerlich das bisherige Versagen einer der Theorie entsprechenden Aufnahme von 3 Methoxylgruppen durch „sterische Hinderung“[2]) erklären können. Viel wahrscheinlicher ist es, daß der mit fortschreitender Alkylierung abnehmende saure Charakter des Kohlehydrates hierbei neben gewissen Veränderungen der Löslichkeit in Betracht kommt.

Die auffallende Empfindlichkeit der Cellulose A in Alkali — kurzes Aufkochen der alkalischen Lösung genügt, um sie weitgehend zu verändern — gegenüber ihrer chemisch so nahestehenden, natürlichen unlöslichen Form, der Baumwollcellulose, hatte uns früher veranlaßt, die Alkylierung im Anfang mit Baryt vorzunehmen. Eingehende Versuche haben uns jetzt gezeigt, daß die bisher üblichen Methoden mit der nötigen Vorsicht auf die Cellulose A angewandt werden können; die schließlich erhaltenen Präparate sind dann identisch mit denen, die früher mit der schonenderen Barytmethode erhalten wurden.[3])

Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 30 g Trimethylat (d. i. 47,5 Proc. d. Th.) aus 50 g Cellulose A und werden nach insgesamt 10 Methylierungen gewonnen, von denen Methylierung 1 bis 4 in einem Gang zusammen genommen werden. Naturgemäß treten die Hauptverluste bei den ersten Alkylierungen auf, während deren das Material gegen Alkali noch verhältnismäßig empfindlich ist. Bei den späteren Methylierungen sind die Verluste wechselnd, meist sehr gering.

Bei der Ausführung der Methoxylbestimmung der hochalkylierten Präparate ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten. Wir bringen die Methylcellulose neuerdings durch 12stündiges Stehen im Bombenrohr bei 0° mit Jodwasserstoffsäure-Essigsäureanhydrid größtenteils zur Lösung und erhitzen erst dann im Ofen auf 115° während 6 Stunden[4]). Auf diese Weise erhält man gut übereinstimmende Werte, während andernfalls

---

[1]) K. Hess, Naturw. 12, 1150 (1924).

[2]) Pringsheim, Polysaccharide 2. Aufl. 1922, S. 25.

[3]) Vgl. S. 55, Anm. 2.

[4]) Vgl. hierzu die Erfahrungen von Irvine und Bust bei methylierter Mannose. [Soc. 125, 1343 (1924); C. 1924, II, 2021].

Digitized by Google

unlösliche, harzige Klumpen Anlaß zu Schwankungen der Analysenergebnisse um 2 bis 3 Proc. geben und auch wohl gelegentlich einen niedrigeren Methylgehalt der Präparate vortäuschen, als sie tatsächlich haben.

Auch die Präparate mit 45 Proc. Methoxylgehalt sind in kaltem Wasser klar löslich (vgl. Versuchsteil S. 57), völlig unlöslich dagegen in heißem Wasser; sie verhalten sich hier gegensätzlich zu der auch in kaltem Wasser unlöslichen Trimethylcellulose von Denham und Irvine. Durch die Wasserlöslichkeit sind unsere Präparate der Umfällung und der polarimetrischen Kontrolle zugänglich.

Nach unseren früheren Feststellungen[1]) sind Baumwollcellulose und Cellulose A chemisch identisch. Wir mußten daher erwarten, daß dies auch für die entsprechenden Trimethylate gilt. Nachdem Irvine Trimethylcellulose in hoher Ausbeute mit Hilfe 1-proc. methylalkoholischer Salzsäure zu Trimethylglucose-methylglucosid aufgespalten hatte, war es gegeben, auch Trimethylcellulose A dieser Aufspaltung zu unterwerfen. *Unserer Erwartung entsprechend liefert Trimethylcellulose A in etwa 90-proc. Ausbeute der Theorie dasselbe Trimethylglucose-methylglucosid.* Wir erhalten das reine Glucosid unmittelbar nach einmaliger Destillation des anfallenden rohen ätherlöslichen Alkoholysenproduktes, dessen Ausbeute 99 Proc. der Theorie beträgt; eine niederer oder höher alkylierte Glucose konnte bei reinem Ausgangsmaterial auch nicht spurenweise nachgewiesen werden. Dieser Befund ergänzt nunmehr auch auf präparativem Wege unsere frühere Beweisführung, nach der für die Löslichkeit der Cellulose A Hydrolyse *nicht* in Frage kommt. Er stützt unsere Auffassung, daß Trimethylcellulose und Trimethylcellulose A in einem gleichen Verhältnis zueinander stehen, wie ihre zugehörigen Ausgangsformen.

Ein Versuch, Trimethylcellulose A mit Bromwasserstoff-Acetylbromid bei 0° aufzuspalten, zeigte, daß hierbei neben der Aufspaltung zu Methylzucker *mindestens eine Methylgruppe abgespalten wird.* Diese gewiß zu beachtende Reaktion führte zu einem Methylzuckerpräparat, das weniger als 2 Methoxylgruppen für je C_6 hat.

Vergleicht man die von Irvine und Hirst angegebenen Aufspaltungsversuche mit unseren, so ergibt sich, daß unsere

[1]) A. **435**, 111 (1923); **440**, 290 (1924).

Digitized by Google

Ergebnisse wesentlich eindeutiger sind, wenn eine vollkommen durchmethylierte Cellulose verwendet wird. Die englischen Forscher benutzen ein Methylat von 43 Proc. OCH_3 und erhalten dementsprechend schlechtere Ausbeuten:

	Rohausbeute	reines Glucosid	n	$[\alpha]_D$	% CH_3O
Irvine u. Hirst	95 Proc. d. Th.	79 Proc. d. Th.	1,4590	+ 72,0°	52,5
Hess u. Weltzien	99 Proc. d. Th.	88 [1]) Proc. d. Th.	1,4572	+ 87,2°	52,4

Durch Berücksichtigung der Methoxylzahlen der niederalkylierten, höher siedenden Fraktionen errechnen Irvine und Hirst schließlich eine Ausbeute an Trimethylglucose-methylglucosid von 91,5 Proc. d. Th. Da wir von völlig methylierten Präparaten ausgehen, gewinnen wir unmittelbar nach einmaliger Destillation das reine Glucosid in der oben genannten Ausbeute.

Irvine und Hirst nehmen an, daß ihr Trimethylglucose-methylglucosid als Gemisch der α- und β-Form vorliegt. Nachdem inzwischen durch Schlubach und Moog[2]) die Eigenschaften des reinen Trimethylglucose-β-methylglucosides durch seine Darstellung aus Heptamethyllactose-β-methyllactosid mit 1-proc. methylalkoholischer Salzsäure bekannt geworden sind, läßt sich heute sagen, daß schon das Irvinesche Präparat von Trimethylglucose-methylglucosid zum größten Teil aus der α-Form besteht. Wie Drehwert und Brechungsindex zeigen, trifft dies in erhöhtem Maße für unser Präparat zu, das demnach wohl nahezu reines α-Glucosid ist.[3])

Denham und Woodhouse[4]) beschreiben die Drehungsänderung von 2,3,6-Trimethylglucose in 0,25-proc. methylalkoholischer Salzsäure und finden nach 69 Stunden bei **Raumtemperatur** $[\alpha]_D = -33{,}0°$[5]). Durch den Vergleich mit dem Drehwert $[\alpha]_D = -34°$ des Schlubachschen β-Methylglucosides handelt es sich bei Denham und Woodhouse höchstwahrscheinlich ebenfalls um die Bildung der β-Form. Der Schluß wird also nahe gelegt, die Bildung des α-Glucosides aus der

[1]) Die Ausbeuten an reinem Material haben sich gegenüber der Angabe in dem Innsbrucker Vortrag [Z. Ang. **37**, 999 (1924)] noch etwas erhöht.
[2]) B. **56**, 1957 (1923). [3]) Vgl. Tabelle Z. Ang. **37**, 999 (1924).
[4]) Soc. **111**, 248 (1917).
[5]) Vgl. auch unseren Versuch S. 58.

Digitized by Google

Trimethylcellulose einer für diese charakteristischen α-Konfiguration zuzuschreiben. Wir haben uns aber davon überzeugt, daß Trimethylglucose unter *denselben* Bedingungen wie Trimethylcellulose behandelt (1-proc. methylalkoholische Salzsäure 60 Stunden bei **100°**) ebenfalls in der Hauptsache die α-Form liefert: $[\alpha]_D^{18} = +86{,}3°$.[1])

Das Trimethylglucose-α-methylglucosid läßt sich in der üblichen Weise zur Trimethylglucose aufspalten, die die von Denham und Irvine angegebenen Eigenschaften zeigt. Da die Methylierung von Cellulose A zum Trimethylat keine Schwierigkeiten mehr bietet und die Aufspaltung dieser ebenfalls glatt erfolgt, so stellt der angegebene Weg eine verhältnismäßig bequeme Methode dar, um diesen für die Polysaccharidchemie wichtigen Trimethylzucker in beliebig großer Menge zu gewinnen.

Die Aufspaltung der löslichen und unlöslichen Form der Trimethylcellulose zu dem identischen Methylglucosid regt erneut die Frage an, ob während der Alkylierung das Cellulosemolekül noch eine weitere chemische Umwandlung erlitten hat. Die oben erwähnte Empfindlichkeit der löslichen Cellulose A in Alkali gegenüber der beständigeren alkalilöslichen Baumwollcellulose macht es wahrscheinlich, daß die größere Beständigkeit der natürlichen Form gegen Alkali durch ihre entsprechend größere Unlöslichkeit darin verursacht ist. Diese Annahme wird zunächst durch die niedrigeren Ausbeuten an Trimethylat im Falle der löslichen Cellulose (47,5 Proc. d. Th. gegenüber 60 Proc. bei Baumwollcellulose) bestätigt. Käme dagegen für das *Hauptprodukt* der Reaktion neben der Alkylierung eine weitere Veränderung in Frage, so sollte man erwarten, daß wegen der größeren Angriffsfläche die lösliche Cellulose A diese chemische Veränderung in größerem Maße erleiden müßte, als die unlösliche Baumwollcellulose. Dies trifft aber nach dem obigen Spaltungsversuch beider Formen zum identischen Trimethylglucose-α-methylglucosid *nicht* zu. Wir müssen folgern, daß entweder *keine* weitere chemische Veränderung für die Trimethyl-cellulose eingetreten ist, oder

[1]) Hiernach ist das Mengenverhältnis von α- und β-Form des entstehenden Methylglucosides auffallend stark von der Temperatur abhängig. Wir kommen gelegentlich hierauf zurück.

Digitized by Google

wenn sie eingetreten ist, sie sich völlig gleichartig an der löslichen und unlöslichen Form neben der Alkylierung abgespielt hat. Wenn auch für die zweite Möglichkeit unsere Versuche eine Handhabe *nicht* bieten, sondern eher für keine weitere Veränderung sprechen, so glauben wir doch, die endgültige Entscheidung in dieser Frage vorerst noch zurückstellen zu müssen.[1])

Die Abbaufolge: Cellulose —➤ Cellulose A —➤ Trimethylcellulose A —➤ Trimethylglucose-methylglucosid haben wir, wie in der X. Mitteilung schon kurz angedeutet ist, dazu benutzt, um die in der VIII. Mitteilung auf Grund des Verhaltens in Kupferamminlösung erörterte Beziehung von Hydrocellulose und Cellulose A weiter zu prüfen. Nach Knoevenagel[2]) aus Viscoseseide mit Salzsäure, aber bei 0°, dargestellte alkalilösliche Hydrocellulose ließ sich ebenso wie Cellulose A zu Präparaten mit 45 Proc. OCH_3 methylieren.

Aus Cellulose A und aus Hydrocellulose erhaltene Präparate wurden durch fraktionierte Lösung in Wasser auf ihre Einheitlichkeit untersucht, wobei sich zeigte, daß sie einen wechselnden jedoch geringeren Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen besitzen. Im übrigen machen die Präparate einen einheitlichen Eindruck (vgl. S. 56), soweit sich dieses sagen läßt, bevor es gelungen ist, sie in einem makrokrystallinen Zustand zu gewinnen. Die nachfolgende Tabelle läßt erkennen, daß hier in der Tat Trimethylcellulosen von außerordentlich naher Verwandtschaft vorliegen. Hiernach drehen die höchst methylierten Präparate niedriger als die minder methylierten.

---

[1]) Es ist gewiß auffallend, daß Methyläther von chemisch nachweislich verschiedenen Polysacchariden, sofern sie 3 Methylgruppen für je $C_6H_{10}O_5$ aufgenommen haben, nach der Hydrolyse dieselbe Trimethylglucose liefern. Wir weisen hier auf Cellulose, Lichenin [Karrer und Nishida, Helv. chimica acta VII 366 (1924)], Stärke (Irvine, Advancement of Science 1922, 17) und β-Hexamylose aus Stärke (Irvine, Pringsheim und Macdonald, Soc. 125, 942 (1924), C. 1924 II., 622) hin. Es könnte dies auf den Gedanken bringen, daß die Methylierungsmethode mit Alkali und Dimethylsulfat konstitutionell *verschiedene labile* Grundkörper der Polysaccharide durch eine infolge Alkaliwirkung während der Methylierung erfolgende Isomerisierung zu *ein und derselben stabilen* Anordnung, wie sie der in Frage stehenden Trimethylglucose entspricht, verändert.

[2]) Knoevenagel und Busch, Cellulosechemie 3, 47 (1922).

Digitized by Google

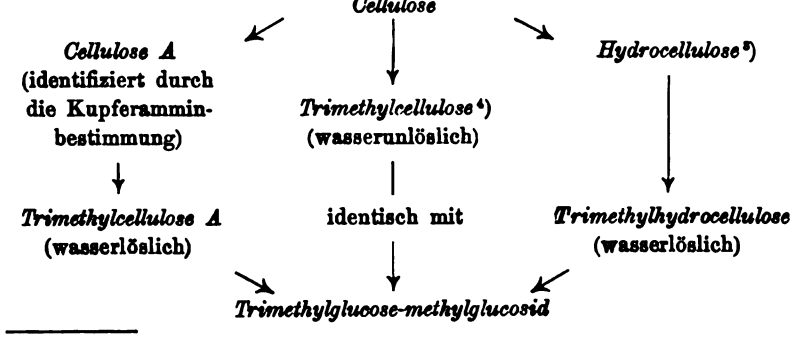
Gereinigte Trimethylcellulose	CH_3O %	$[\alpha]_D^{16}$ in H_2O	$[\alpha]_D^{16}$ Eisessig	$[\alpha]_D^{16}$ Chloroform	Schmelzp. bzw. Erweichungspunkt	Unlösl. Rückstand nach der Reinigung
aus Cellulose A [1])	45,1	− 15,5° (± 0,9)	− 9,75° (± 0,3)	− 3,38° (± 0,2)	230/237°	7,1 %
aus Hydrocellulose	44,9	− 17,1° (± 0,9)	− 10,6° (± 0,2)	− 3,54° (± 0,4)	230/237°	3,5 %

Dieses Ergebnis wird durch die Spaltung nach Irvine bestätigt:

Gereinigte Trimethylcellulose	Trimethylglucose-methylglucosid [2])			
	Ausbeute	n_D^{16}	$[\alpha]_D$ 16°, CH_3OH	OCH_3
aus Cellulose A .	88 % d. Th.	1,4572	+ 87,2°	52,4
aus Hydrocellulose	88 % „ „	1,4582	+ 81,2°	50,9

Abgesehen von einem offenbar in geringen Grenzen verschiedenen Gehalt an β-Glucosid zeigen die Konstanten, daß die gleichen Reaktionsprodukte in gleicher Ausbeute entstehen.

Zum Schluß geben wir das Ergebnis dieser Arbeit in folgender Zusammenstellung wieder:



[1]) A. 435, 84 (1923) muß es Zeile 22 von oben heißen: Erweichen 217°. Schmelzp. 230—245°.

[2]) Die Präparate wurden nach *einmaliger* Destillation des Rohprodukts erhalten.

[3]) Vorläufige durch die Bestimmung in Kupferamminlösung gewonnene Kennzahlen für Hydrocellulosen vgl. Z. Ang. 37, 1002 (1924); eine ausführliche Mitteilung hierüber folgt später.

[4]) Wenn auch eine vollständige Methylierung bis zu 45 Proc. CH_3O von den englischen Autoren bisher noch nicht erzielt worden ist, stimmen

Digitized by Google

Versuche.

Methylierung von alkalilöslicher Cellulose.

Nach zahlreichen Versuchen hat schließlich folgende *genau* einzuhaltende Vorschrift zum Ziel geführt:

Methylierungsstufe	ccm H_2O	g NaOH	ccm Dimethylsulfat	Temp.	Zeit	durchschnittlicher Methoxylgehalt
I	250	20	10	60°	20′	—
II	—	30	—	20°	20′	—
	—	—	20	65°	20′	—
	—	—	20	65°	20′	—
	—	—	—	65°	20′	—
	—	—	—	65—85°	20′	—
III	—	50	—	20—65°	20′	—
	—	—	10	20—65°	20′ [1)]	—
	—	—	10	20—65°	30′ [1)]	—
IV	—	150	—	20—65°	20′ [1)]	—
	—	—	40	60—80°	30′ [1)]	—
	—	—	10	70—90°	20′ [1)]	—
erstmalige Aufarbeitung (vgl. unten)						
V	200	200	70	60—70°	3 h	36 %
zweitmalige Aufarbeitung						
VI	150	250	30	60—70°	3 h	39 %
drittmalige Aufarbeitung						
VII	100	200	30	60—70°	3 h	42 %
viertmalige Aufarbeitung						
VIII	50	100	20	50—60°	3 h	44 %
fünftmalige Aufarbeitung						
IX	50	100	20	50—60°	3 h	44,4 %
sechstmalige Aufarbeitung						
X	50	100	20	50—60°	3 h	45,0 %
siebentmalige Aufarbeitung						

wir dieser Bezeichnung der allgemeinen Sachlage entsprechend doch auch jetzt schon zu.

[1)] Während dieser Etappen erfolgt die Reaktion unter starkem Schäumen, das sich nur durch Zusatz von Methylalkohol dämpfen läßt! Nach IV stört dies nicht mehr.

Digitized by Google

50 g alkalilösliche Cellulose wurden in dem Kolben des früher[1]) beschriebenen Apparates in 250 g Wasser suspendiert und durch Zusatz von 20 g festem Natriumhydroxyd gelöst. Die Durchführung der Reaktion ergibt sich aus nebenstehender Tabelle. Während der für jede Methylierungsstufe angegebenen Zeit wird wie früher turbiniert.

Die Aufarbeitung erfolgt jeweils in der Weise, daß das heiße Reaktionsgemisch auf der Nutsche abgesaugt wird. Nach Methylierung IV kann man noch nicht mit siedendem Wasser nachwaschen, da die Reaktionsprodukte in diesem Stadium noch zu leicht löslich sind. Bei den späteren Gängen wäscht man mit siedendem Wasser auf der Nutsche den Hauptteil der Salze aus. Nach dem Absaugen wird das Produkt feucht zur nächsten Methylierung in den Kolben gegeben. Äußerst unangenehm ist das starke Schäumen zwischen II und IV.

Ausbeute aus 50 g Cellulose A etwa 30 g Trimethylat d. i. 47,5 Proc. d. Theorie.

Methoxylbestimmung nach Zeisel, modifiziert in der oben (S. 48) angegebenen Weise:

I. 0,0989 g Subst: 0,3381 g AgJ. — 0,1286 g Subst.: 0,4384 g AgJ. — 0,1199 g Subst.: 0,4036 g AgJ. — II. 0,1172 g Subst.: 0,3994 g AgJ. — 0,1111 g Subst.: 0,3782 g AgJ. — III. 0,1297 g Subst.: 0,4416 g AgJ — 0,1031 g Subst.: 0,3534 g AgJ. — 0,1176 g Subst.: 0,3986 g AgJ. — IV. 0,1368 g Subst.: 0,4650 g AgJ. — 0,1364 g Subst.: 0,4608 g AgJ.

$C_9H_{16}O_5$ (204,13)
Ber. OCH_3 45,57

	I[2])	II	III	IV
Gef. „	45,16, 45,04, 44,47	44,98, 45,01	44,98, 45,28, 44,78	44,91, 44,68.

Reinigung der Trimethylate: Die Präparate vom höchsten Methoxylgehalt wurden mit eiskaltem Wasser fraktionsweise ausgezogen, filtriert, der in Lösung gegangene Anteil durch Erhitzen wieder ausgefällt, isoliert und schließlich der unlöslich gebliebene Rückstand gewogen.

Vergleich der auf diese Weise gewonnenen z. B. I. und III. Fraktion; $[\alpha]_D^{18}$, in Wasser:

---

[1]) A. 435, 82 (1923).

[2]) Methylierung I—IV erfolgte bei diesem Präparat, wie früher [A. 435, 81 (1923)], mit Bariumhydroxyd.

Digitized by Google

	I	III
aus Cellulose A . . .	− 18,2° (± 0,9°)	− 15,5° (± 0,9°)
CH_3O-Gehalt	44,0%	45,1%
aus Hydrocellulose . .	− 19,9° (± 0,6°)	− 17,1° (± 0,9°)
CH_3O-Gehalt	44,5%	44,9%

Die vergleichende Zusammenstellung von reiner Trimethylcellulose A und reiner Trimethylhydrocellulose vgl. S. 53; die Belege hierfür sind folgende:

Trimethylat aus Cellulose A:

Fraktion I.

Drehung in Wasser: $[\alpha]_D^{16} = -\frac{100 \cdot 0{,}20}{4 \cdot 0{,}2752} = -18{,}20°$ (± 0,9)[1])

„ „ Eisessig: $[\alpha]_D^{16} = -\frac{100 \cdot 0{,}44}{1 \cdot 4{,}843} = -9{,}09°$ (± 0,3)

„ „ Chloroform: $[\alpha]_D^{16} = -\frac{100 \cdot 0{,}11}{1 \cdot 4{,}885} = -2{,}25°$ (± 0,2)

Fraktion III.

Drehung in Wasser: $[\alpha]_D^{16} = -\frac{100 \cdot 0{,}15}{4 \cdot 0{,}2416} = -15{,}5°$ (± 0,9)

„ „ Eisessig: $[\alpha]_D^{16} = -\frac{100 \cdot 0{,}24}{1 \cdot 2{,}463} = -9{,}75°$ (± 0,3)

„ „ Chloroform: $[\alpha]_D^{16} = -\frac{100 \cdot 0{,}09}{1 \cdot 2{,}661} = -3{,}38°$ (± 0,2)

Fraktion I. 0,1289 g Subst.: 0,4276 g AgJ. — 0,1108 g Subst.: 0,3704 g AgJ. — III. 0,1272 g Subst.: 0,4344 g AgJ. — 0,1000 g Subst.: 0,1940 g CO_2, 0,0710 g H_2O. — 0,1098 g Subst.: 0,2120 g CO_2, 0,0753 g H_2O.

$C_9H_{16}O_5$ (204,13).

Ber. C 52,91 H 7,90 CH_3O 45,57

Gef. I. CH_3O 43,83, 44,16 III. C 52,92, 52,67 H 7,94, 7,67 CH_3O 45, 12.

Trimethylat aus Hydrocellulose.[2])

Fraktion I.

Drehung in Wasser: $[\alpha]_D^{16} = -\frac{100 \cdot 0{,}35}{4 \cdot 0{,}4396} = -19{,}9°$ (± 0,6)

[1]) Die weiten Fehlergrenzen erklären sich aus den geringen Konzentrationen, deren Erhöhung sich durch die geringe Löslichkeit verbietet.

[2]) Hydrocellulose, dargestellt nach der Vorschrift für Präparat E in A. **440**, 299 (1924), jedoch bei 0°.

Digitized by Google

Drehung in Eisessig: $[\alpha]_D^{18} = -\frac{100 \cdot 0{,}56}{1 \cdot 4{,}907} = -11{,}41^\circ$ ($\pm$ 0,2)

„ „ Chloroform: $[\alpha]_D^{18} = -\frac{100 \cdot 0{,}14}{1 \cdot 5{,}325} = -2{,}63^\circ$ ($\pm$ 0,4)

Fraktion III.

Drehung in Wasser: $[\alpha]_D^{18} = -\frac{100 \cdot 0{,}15}{4 \cdot 0{,}2192} = -17{,}1^\circ$ ($\pm$ 0,9)

„ „ Eisessig: $[\alpha]_D^{18} = -\frac{100 \cdot 0{,}26}{1 \cdot 2{,}459} = -10{,}6^\circ$ ($\pm$ 0,2)

„ „ Chloroform: $[\alpha]_D^{18} = -\frac{100 \cdot 0{,}09}{1 \cdot 2{,}540} = -3{,}54^\circ$ ($\pm$ 0,4)

Fraktion I. 0,1263 g Subst.: 0,4260 g AgJ. — 0,1202 g Subst.: 0,4040 g AgJ. — III. 0,1182 g Subst.: 0,4014 g AgJ. — 0,0972 g Subst.: 0,1884 g CO_2, 0,0697 g H_2O.

$C_9H_{16}O_5$ (204,13) Ber. C 52,91 H 7,90 CH_3O 45,57
Gef. I. CH_3O 44,56, 44,41
„ III. C 52,88 H 8,02 CH_3O 44,86.

Bezüglich der Löslichkeit dieser Methylate in Wasser ist an den früheren Befund [A. **435**, 79 (1923)] bei den Molargewichtsbestimmungen zu erinnern, wonach zu folgern ist, daß es sich hier *nicht* um ideale Lösungen handelt, sondern um

Spaltung von Trimethylcellulose A nach Irvine.[1])

Trimethylcellulose aus	g	Rohprodukt g	Sdp.	p	g	n_D^{18}	$[\alpha]_D^{18}$ CH_3OH	CH_3O (ber. 52,5)
Cellulose A (Frakt. I)	5	5,6	131/133°	ca. 1 mm	5,1	1,4572	+ 73,0°	50,26[2])
„ „ („ III)	5	5,6	132,5/135°	„ 1 „	5,0	1,4572	+ 87,2°	52,61 52,15
Hydrocellulose umgefällt	5	5,6	133/135°	„ 1 „	5,0	1,4582	+ 81,2°	50,91
Hydrocellulose nicht umgefällt . . .	4,9	5,4	116/118°	„ 0,5 „	4,5	1,4581	+ 86,37°	51,80, 51,55
Hydrocellulose nicht umgefällt . . .	4,9	5,4	116/119°	„ 0,5 „	4,7	1,4581	+ 86,7°	51,20, 51,53
Hydrocellulose nicht umgefällt . . .	30	32,8	128/135° 126/128°	„ 1 „ „ 1 „	31,5 20,2	— 1,4576	— + 78,7°	— 52,0, 52,5

[1]) Soc. **123**, 529 (1923).

[2]) Diese Spaltzuckerpräparate enthalten nach einmaliger Destillation *nur* dann die berechnete Menge CH_3O, wenn von *vollkommen* methylierter Trimethylcellulose ausgegangen ist.

Digitized by Google

kolloide Dispersionen mit wechselnden Aggregationen. Die Löslichkeitsbestimmungen sind deshalb mit allen Unsicherheiten und Zufälligkeiten belastet, die für die Löslichkeit kolloider Stoffe gelten.

0,0974 g Subst.: 0,1813 g CO_2, 0,0756 g H_2O. — 0,1304 g Subst.: 0,5201 g AgJ. — 0,1024 g Subst.: 0,4042 g AgJ.

$C_{10}H_{20}O_6$ (236,16) Ber. C 50,81 H 8,54 CH_3O 52,56
Gef. „ 50,78 „ 8,68 „ 52,61, 52,15.

Hydrolyse des Trimethylglucose-methylglucosides zur 2,3,6-Trimethylglucose.

In geringer Abänderung der Angaben von Irvine wurden 4,9 g Glucosid in 250 ccm 5-proc. Salzsäure während 10 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Neutralisation mit Bariumcarbonat und Zusatz von etwas Sorboidkohle (Zellstoffabrik Waldhof), welche fast augenblicklich eine Entfärbung der goldgelben Lösung bewirkte, wurde im Vakuum eingedunstet, mit Äther aufgenommen, getrocknet, filtriert und der Äther bis auf etwa 100 ccm abdestilliert. Beim langsamen Abkühlen auf -5^0 krystallisierte ein Teil Trimethylglucose in schönen Nadeln aus. Weiteres Einengen der Mutterlauge auf ungefähr 15 ccm lieferte eine weitere Fraktion hiervon. Völliges Abdunsten des Äthers im Vakuum gab schließlich einen durchkrystallisierten, farblosen Rückstand. Ein zweiter erschöpfender Ätherauszug der Aufarbeitungsrückstände lieferte nochmals ein völlig durchkrystallisiertes Präparat. Gesamtausbeute: 4,4 g = 96 Proc. d. Th.

Fraktion	Schmp.	$[\alpha]_D^{16}$		
		in CH_3OH		in Aceton
		ohne HCl	mit HCl	
I	105/110°	+ 87,7°	+ 62,9°	+ 90,3°
II	100/105°	+ 79,6°	+ 66,3°	—
III	70/80°	+ 82,4°	+ 66,6°	—
2. Auszug	90/100°	+ 71,5°	+ 60,7°	—
Irvine u. Hirst	104/107°	+ 92,5°	+ 66,5°[1])	—

Wie bereits die englischen Forscher gefunden haben, stellt sich auf Zusatz von Salzsäure nach einigen Stunden ein Gleich-

[1]) Bei 20°.

Digitized by Google

gewichtswert ein; wie die vorstehende Tabelle zeigt, schwanken diese Werte innerhalb geringer Grenzen; dies erklärt sich zwanglos, wenn man die sehr bald bei Raumtemperatur einsetzende Bildung des negativ drehenden β-Glucosides berücksichtigt (vgl. S. 50):

	Ohne HCl	Mit HCl	
		nach 10h	nach 250h
$[\alpha]_D^{18}$	+ 89,0°	+ 64,86°	− 18,63°[1])

Auf Zusatz von Alkali wird nicht der Enddrehwert erreicht, den Irvine und seine Mitarbeiter angeben. Wie wir festgestellt haben, wird die Trimethylglucose durch Alkali und zwar schon in sehr geringen Konzentrationen stark verändert. Das Alkali wird scheinbar bei dieser Veränderung verbraucht (vielleicht infolge Bildung einer Säure). Dasselbe gilt für die von uns früher[2]) kurz beschriebene entsprechende Triäthylglucose, auf die wir erst später bei anderer Gelegenheit ausführlicher zurückkommen werden. Auf Zusatz von wenig Alkali in Acetonlösung fällt der Drehwert nach 2 Tagen nur auf 76,5°, auf Zusatz von mehr Alkali verändert sich der Drehwert je nach der Menge des Alkalizusatzes weit unter den Gleichgewichtswert

$$[\alpha]_D^{18};\ \text{Aceton} = + \frac{100 \cdot 1{,}94}{1 \cdot 2{,}077} = + 93{,}4°,$$

$$[\alpha]_D^{18};\ \text{Aceton} = + \frac{100 \cdot 1{,}59}{1 \cdot 2{,}077} = + 76{,}5°$$

(nach 2 Tagen).[3])

Einwirkung von 1-proc. methylalkoholischer Salzsäure auf 2,3,6-Trimethylglucose.

Unter genau denselben Bedingungen wie beim Abbau der Trimethylcellulose A wurde Trimethylglucose dieser Behandlung unterworfen:

$$[\alpha]_D^{18};\ CH_3OH,\ HCl\ 1\,\text{Proc.} = + \frac{100 \cdot 1{,}11}{1 \cdot 2{,}052} = + 54{,}1;$$

[1]) Versuch wurde abgebrochen.
[2]) Z. Ang. 34, 449 (1921).
[3]) Weitere Versuche werden später mitgeteilt.

Digitized by Google

nach 60 Stunden Erhitzen im Bombenrohr bei 100°:

$$[\alpha]_D^{\,0}; \; CH_3OH, \; HCl \; 1 \; Proc. = + \frac{100 \cdot 1{,}77}{1 \cdot 2{,}052} = + 86{,}3^0.$$

Nach Angabe von Irvine und Oldham[1]) soll die 2,3,6-Trimethylglucose beim Erhitzen stabil sein. Wir stellen dagegen fest, daß sie im Vakuum bei 100° nach 24 Stunden etwa 1 Molekül Wasser verliert:

0,0986 g Subst.: 0,1886 g CO_2, 0,0693 g H_2O.

$C_9H_{16}O_5$ (204,13)	Ber. C 52,91	H 7,90
	Gef. „ 52,18	„ 7,86.

Abbau von Trimethylcellulose A mit Acetylbromid-Bromwasserstoff.

2,5 g Trimethylat wurden mit 15 g Acetylbromid und 1,5 g trockenem Bromwasserstoff im eingeschmolzenem Gefäß 12 Stunden bei 0° behandelt. Ohne während der Aufarbeitung die Temperatur zu steigern, wurde im Vakuum abgedunstet (Aceton-Kohlensäure gekühlte Vorlage), mehrmals mit Chloroform anhaftender Bromwasserstoff durch Eindunsten entfernt und der bromhaltige Sirup mit feuchtem Aceton und Silberoxyd in der üblichen Weise entbromt. Nachdem schließlich durch $^n/_5$-Barytlauge Acetyl abgespalten worden war, erhielten wir nach der in üblicher Weise erfolgten Aufarbeitung den brom- und acetylfreien Zuckersirup, (2,2 g) der nach der Destillation auf seinen Methoxylgehalt analysiert wurde:

	Ausb.	% CH_3O	
Frakt. I: Sdp. 160/180° ca. 1 mm	1 g	24,68 25,58	ber. f. Dimethylglucose 29,82 %
Frakt. II: Sdp. 180/über 200 (starke Zersetzung)	0,2 g	22,62	—

[1]) Soc. 119, 1747 (1921).

Digitized by Google

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

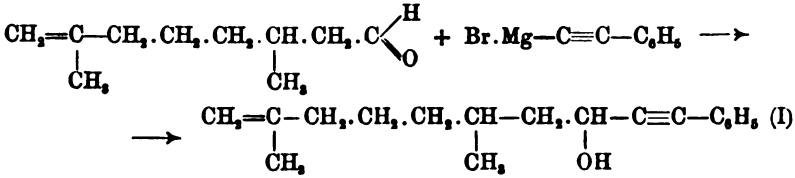
von *H. Rupe.*

XVIII.[1]) Der Einfluß der dreifachen Bindung;

von *Robert Rinderknecht.*

(Eingelaufen am 10. Januar 1925.)

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildet ein Carbinol mit einer dreifachen und einer doppelten Bindung, die allerdings weit voneinander entfernt sind. Es entstand durch Einwirkung von Phenylacetylenmagnesiumbromid auf Citronellal. Seine Konstitution ist dadurch eindeutig bestimmt als die des *Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1)-in-(9)-ol-(8)* (I)



Von ihm aus gelangte man durch Wasserabspaltung zu einem Kohlenwasserstoff, dem *Phenyl-(10)-dimethyl-2,6)-decadien-(1,7)-in-(9)*. (II auf Tab. I. S. 65). Seine Formel kann ebenfalls nicht zweifelhaft sein, denn die Doppelbindung kann keine weitere Verschiebung erlitten haben, weil sonst die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms in 6 verschwinden würde und damit die optische Aktivität. Nach der Methode von Straus[2]), Kochen mit Zinkkupferpaar in alkoholischer Lösung, wobei das Reduktionsmittel nur die dreifache Bindung angreift und diese in eine doppelte verwandelt, dagegen die neu gebildete konjugierte Doppelbindung nicht angreift, wurde ein neuer Kohlenwasserstoff, das *Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decatrien-(1,7,9)*, (III), erhalten.

[1]) Die vorhergehende Abhandlung ist irrtümlich als XVIII bezeichnet worden (A. 440, 215 [1924]) statt als XVII.

[2]) Straus, A. 342, 238 (1905).

Digitized by Google

Denkt man sich die konjugierte Doppelbindung in III in normaler Weise reduziert zu einem Kohlenwasserstoff mit der Doppelbindung zwischen den C-Atomen 8 und 9, so kommt man zu einem Körper, der schon vor längerer Zeit von H. Rupe und Jäger[1]) dargestellt worden war durch Einwirkung von Phenyläthylmagnesiumbromid auf Citronellal und Überführung des zunächst entstandenen Carbinols in das Bromid und Abspaltung von Bromwasserstoff. Wir haben den Körper (Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,8): (IV) aufs neue dargestellt und optisch untersucht. Die weitere Reduktion dieser Kohlenwasserstoffe führte nicht mehr zu einheitlichen Verbindungen, da die Reduktion nicht bei der Sättigung der Doppelbindungen in der Nähe des Phenyls stehen blieb, sondern teilweise auch die Doppelbindung am C-Atom 1 angriff. Durch Reduktion des Decadienins II einerseits und des Decadiens IV anderseits entstanden 2 Kohlenwasserstoffe, welche identisch sein sollten. (Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1): (V u. VI). Spez. Gewichte und Siedepunkte stimmten weitgehend überein, nicht aber die spez. Drehung. Es sei hier noch erwähnt, daß die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe in allen Fällen durch oxydative Aufspaltung zu ermitteln versucht wurde, mit Ozon, Permanganat, Salpetersäure, Peroxyden usw. Aber außer Benzoesäure konnten niemals wohldefinierte Oxydationsprodukte erhalten werden. Jedenfalls konnte in keinem Fall auf Grund dieser Oxydationen auf das Vorhandensein eines Ringes geschlossen werden, so daß Ringbildung im Sinne der iso-Pulegol-Synthese aus Citronellal hier ausgeschlossen erschien. Was nun das *optische Drehungsvermögen* dieser Körper betrifft, so interessierte uns in erster Linie das Verhalten des Körpers II mit der Konjugation einer dreifachen mit der doppelten Bindung. Der Körper besitzt die stärkste Drehung unter sämtlichen hier beschriebenen Verbindungen, außerdem ist er rechtsdrehend, während die seinerzeit von H. Rupe und Jäger a. a. O. dargestellten Kohlenwasserstoffe linksdrehend waren. Besonders interessant ist die Tatsache, daß die Rotationsdispersion vollkommen normal ist. Ob die Kurve der Rotationsdispersion normal oder anomal verläuft, können wir zunächst aus den Zahlen für λ_a, $\lambda_0{}^2$ und P. R. D.

[1]) H. Rupe u. Jäger, A. **402**, 149 (1914).

Digitized by Google

entnehmen. Leider kennen wir diese Konstanten für ganz normal dispergierende Kohlenwasserstoffe dieser Reihe noch nicht sicher, die Anzahl der seinerzeit von Rupe und Jäger dargestellten und polarisierten Verbindungen ist dafür noch nicht genügend. Auch unterscheiden sich die aus jenen Ablesungen berechneten Zahlen ziemlich stark voneinander. Immerhin kommt man zu folgenden Konstanten, welche *vorläufig* als die normalen aufgefaßt werden können:

$$\lambda_a = 652—658;\ \lambda_0^2 = 0{,}0345—0{,}040;\ \text{P. R. D} = 121—131;\ \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2{,}1.$$

Nähme man aber diese Konstanten als Grundlage, so wäre höchstens der Körper IV als ganz normal dispergierend anzusprechen, alle anderen wären mehr oder weniger anomal, wegen der Unsicherheit dieser Konstanten möchten wir aber dieser Betrachtungsweise keinen größeren Wert beilegen. Wir haben zweitens noch die von Lowry und Dickson[1]) angegebene Prüfung auf normales oder anomales Verhalten, indem man graphisch die reziproken spezifischen Drehungen $\left(\frac{1}{[\alpha]_\lambda}\right)$ aufträgt über die Quadrate der Wellenlängen. Zeigt die Rotationsdispersion eines Körpers normales Verhalten, so erhält man eine gerade Linie, dagegen erhält man Kurven oder Zickzacklinien, wenn anomales Verhalten vorliegt. Aber dies ist nur ein Hilfsmittel von annähernder Genauigkeit, denn es ist eine Folgerung der Drudeschen Formel, die aber, wenn sie nur mit einem Gliede geschrieben wird, auch nur eine Annäherungsformel ist und ebenfalls einen „Gang" besitzt, wie die Formel von Boltzmann und von Stefan. So kommt es, daß häufig nicht ganz gerade Linien erhalten werden, auch wenn sicher normal dispergierende Verbindungen vorliegen. Benützt man nun *diese* Prüfung, so wäre das Carbinol I fast normal, ganz normal der Körper IV und II, während beim Kohlenwasserstoff V bereits eine Anomalie aufzutreten beginnt, der Kohlenwasserstoff VI dagegen wäre sehr stark anomal, ebenso wie der Körper III mit der Konjugation zweier Doppelbindungen.

Das eigentliche Ziel der vorliegenden kleinen Untersuchung, das optische Verhalten eines Körpers kennen zu lernen, welcher

[1]) Lowry und Dickson, J. Chem. Soc. **107**, 1174 (1915).

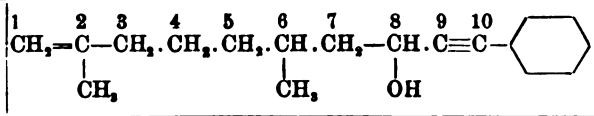
Digitized by Google

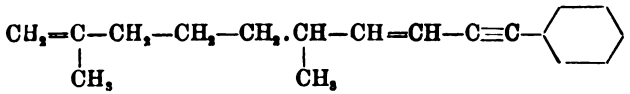
eine *Konjugation einer dreifachen und einer doppelten Bindung* besitzt, war erreicht worden. Die Wirkung dieser Konjugation zeigt sich in einer starken spezifischen Drehung, dagegen ist die Rotationsdispersion zweifellos eine normale; es könnte höchstens eine kleine relative Anomalie vorliegen, was aber noch nicht sicher bewiesen werden kann. Der durch Reduktion aus ihm nach der Strausschen Methode erhaltene Körper III ist auf Grund der berechneten Konstanten als weitgehend *anomal* anzusehen, denn λ_a sowohl als besonders λ_0^2 zeigen eine sehr weit nach rechts verschobene Kurve mit sehr kleinem P. R. D.; auch der Dispersionsquotient weicht von dem normalen sehr stark ab. Das diesem Körper entsprechende normale Reduktionsprodukt IV von Rupe und Jäger, verhält sich in jeder Beziehung normal. ist aber wieder linksdrehend. Ebenso sind die beiden durch katalytische Reduktion entstandenen Kohlenwasserstoffe V u. VI linksdrehend. Kohlenwasserstoff V, der wahrscheinlich noch zu einem Drittel aus dem Decadien besteht, zeigt eine, wenn auch nicht sehr bedeutende Anomalie der Rotationsdispersion, währenddem der durch Reduktion aus Körper III erhaltene Kohlenwasserstoff, der zur Hälfte etwa schon aus vollkommen reduziertem Decanderivat besteht, eine sehr starke komplexe Anomalie der Rotationsdispersion besitzt, sowohl auf Grund seiner Konstanten als auch nach der graphischen Ableitung. Trotzdem zögern wir, diese Anomalie als so bedeutend hinzustellen, der Körper hat eine sehr kleine Drehung, viel kleiner als etwa Dihydro-citronellol, aber es ist schon häufig von uns darauf hingewiesen worden, daß wenn ein asymmetrisches C-Atom mit einer längeren Kette verbunden ist, an deren Ende in ziemlich großer Entfernung, wie das ja hier der Fall ist, eine Phenylgruppe sich befindet, die optische Drehung sehr stark zurückgeht, weit mehr, als wenn am Ende der Kette sich eine Alkylgruppe befände.[1]) Mit dieser Beobachtung steht also diese außergewöhnlich geringe Drehung ganz im Einklang. Nun hat aber vor kurzem der eine von uns[2]) rechnerisch zeigen können, daß, wenn die Drehungen sehr klein werden, unter $[\alpha]_D = 4^0$, die unvermeidlichen Ablesungsfehler

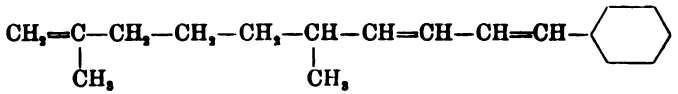
[1]) A. **369**, 365 (1909).
[2]) R. Rinderknecht, noch unveröffentlichte Arbeit.

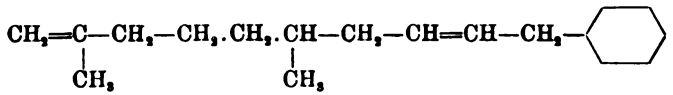
Digitized by Google

Tabelle I.

I 

II 

III 

IV 

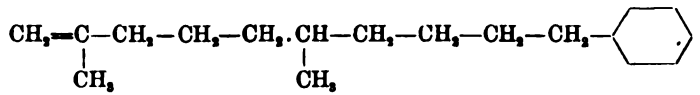
V u. VI 

Tabelle II.

		$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
I	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1)-in-(9)-ol-(8) . .	+ 6,35°	2,165	619,0	0,0683	161,7
II	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,7)-in-(9) . .	+ 84,35°	2,239	609,5	0,0798	172,3
III	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decatrien-(1,7,9) . . . (Straus)	+ 52,85°	1,796	723,2	0,00162	29,1
IV	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,8)	− 5,76°	1,960	671,6	0,0347	125,1
V	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1). Mit 37 Proc. Decadien IV. Aus Decadien IV	− 3,74°	1,986	701,2	0,0405	141,0
VI	Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1). Mit 56 Proc. Decan. Aus Decadienin II	− 1,15°	2,041	135,0	0,0495	301,2

Digitized by Google

auf die Berechnung der Konstanten so stark einwirken, daß diese ganz unsicher werden können.

Aus den hier mitgeteilten Betrachtungen geht hervor, daß eine sachgemäße Prüfung der bisher bekannten Substanzen mit *einem* asymmetrischen Kohlenstoff, die eine Anomalie der Rotationsdispersion aufweisen, eine ebenso wichtige als interessante Aufgabe vorstellt. Ferner zeigt auch diese kleine Untersuchung, daß wir es bei der sogenannten dreifachen Bindung mit etwas ganz anderem — wenigstens in optischer Beziehung — zu tun haben, als bei der Äthylenbindung.

Experimentelles.

Wir versuchten die verschiedenen, zur Darstellung von Phenylacetylen angegebenen Verfahren[1]) und arbeiteten schließlich nach der von John Hessler benützten Methode, die wir noch etwas verbesserten, da nur unter ganz bestimmten Bedingungen auf diesem Wege ordentliche Ausbeuten erhalten werden können. Ein Kupferkolben von etwa 1½ Liter Inhalt, welcher ganz in ein Ölbad eintaucht, das auf 200—215° erwärmt ist, wird mit einem großen Überschuß von festem Ätzkali (besser noch von einem Gemisch von Kali und Natron) beschickt. Er ist mit einem gut laufenden und gut wirkenden Rührer versehen, und während nun mittels einer Wasserstrahlpumpe ein mit Lauge und Schwefelsäure gewaschener Luftstrom durch den Kolben hindurchgesaugt wird, läßt man unter kräftigem Rühren ω-Bromstyrol in den Kolben tropfen. Nach kurzer Zeit beginnt aus dem mit dem Kolben verbundenen Kühler ein Gemisch von Wasser, Phenylacetylen und Bromstyrol herauszufließen. Es wird ausgeäthert, der Äther getrocknet, verjagt und das Phenylacetylen unter vermindertem Druck destilliert. Die höchste Ausbeute, die wir erreichten, war 70 Proc. der Theorie, ohne den Luftstrom sinkt die Ausbeute ganz bedeutend.

Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decen-(1)-in-(9)-ol-(8). (I.)

Zu einer aus 36 g Bromäthyl und 7,7 g Magnesiumspänen in der üblichen Weise dargestellten Lösung von Äthylmagnesiumbromid, fügte man in 2—3 Portionen 34 g Phenylacetylen und erhitzte die Mischung nach dem Aufhören der lebhaften Äthanentwicklung während 24 Stunden rückfließend auf dem Wasserbad. Phenylacetylenmagnesiumbromid scheidet sich als

[1]) Moureu, A. ch. [7] 25, 239 (1902). Glaser, A. 154, 155 (1871). Nef, A. 308, 268 (1898). Wichers, A. 387, 279 (1912. Hessler, Am. Soc. 44, 425 (1922).

Digitized by Google

helles gelbes schweres Öl ab.[1]) Unter gutem Rühren läßt man innerhalb 2 Stunden zu der eisgekühlten Emulsion 80 g Citronellal (Theorie 52 g) tropfen, gießt nach 12stündigem Stehen auf Eis, macht mit verdünnter Salzsäure sauer und extrahiert mit Äther. Bei der Destillation des Ätherrückstandes unter 14 mm geht von 38—198° ein Vorlauf über, der aus Phenylacetylen, Citronellal und viel iso-Pulegol[2]) besteht (12 g); dann folgt von 198—208° die Carbinolfraktion (49 g). Das Carbinol wird nach dreimaliger fraktionierter Destillation als hellgelbes, ziemlich zähflüssiges Öl vom Siedepunkt 10 mm = 203—204° erhalten. Durch Destillation im Vakuum einer Quecksilberdampfstrahl-Quarz-Pumpe unter einem Druck von 0,01—0,05 mm siedet es bei etwa 124°. Klares ganz schwach grünlichgelbes, zähflüssiges, fast geruchloses Öl, ziemlich schwer löslich nur in Alkohol und in Ameisensäure.

0,2207 g Subst.: 0,6813 g CO_2, 0,1865 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,31	H 9,44
	Gef. „ 84,21	„ 9,45.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm .	α_λ	2,24°	3,03°	3,66°	4,85°
d_{20} = 0,9547	$[\alpha]_\lambda^{20}$	4,69	6,35	7,67	10,16°

In Chloroform Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz nimmt das Carbinol sofort 4 Atome Brom auf, dann nach längerem Stehen nur wenig mehr. Die Versuche wurden entweder mit einer Chloroformlösung von genau bekanntem Bromgehalt vorgenommen, oder unter Verwendung eines Überschusses von Bromlösung, dann Zusatz von Kaliumjodidlösung und etwas Alkohol und Titration des ausgeschiedenen Jodes mit Thiosulfat. Im Mittel mehrerer Versuche wurden 4,5 Atome Brom aufgenommen. Da die Doppelbindung in der Stellung 1—2 Brom normal addiert, so hat also die Acetylenbindung kaum mehr als 2 Atome Brom aufgenommen.

Versuche zur Darstellung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

Es sollte zunächst versucht werden durch Einwirkung von Phosphortribromid die OH Gruppe durch Brom zu ersetzen, um dann aus dem

[1]) Jositsch, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **35**, 431, 1273 (1903). Salkind, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **50**, 19 (1918). C. **1923**, I, 646, 1486; III, 1386.

[2]) Iso-Pulegol konnte leicht nachgewiesen werden, indem es durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu iso-Pulegon oxydiert wurde, Semicarbazon Schmelzp. 173°.

Digitized by Google

Bromid Bromwasserstoff abzuspalten.[1]) Allein es war nicht möglich auf solche Weise ein reines einheitliches Bromid zu erhalten. Es entstanden Körper, welche 34—35 Proc. Brom enthielten statt ber. 25,08 Proc., so daß anzunehmen ist, daß sich Phosphortribromid irgendwie an die dreifache Bindung angelagert hat, da die Verbindung sich als phosphorhaltig erwies. Auch die Versuche, das Carbinol zu verestern, um dann durch Erhitzen dieser Ester unter Abspaltung von Säure zum Kohlenwasserstoff zu gelangen, schlugen fehl. Beim Behandeln des Carbinols mit Pyridin und Benzoylchlorid entstand wohl intermediär ein Ester, der bei der Destillation unter vermindertem Druck ein Produkt lieferte, das, wie sich später zeigte, zum Teil das gewünschte Decadienderivat enthielt. Auch die Ausbeute war schlecht, und Verwendung von p-Nitrobenzoylchlorid gab kein besseres Resultat. Auch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid unter Variation der Zeitdauer und der Temperatur lieferte statt eines Esters Phthalsäure und Kohlenwasserstoff, aber auch hier in schlechter Ausbeute.

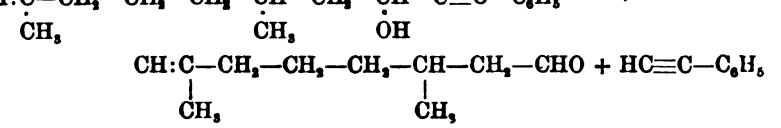
Zum Ziel führte schließlich ein Verfahren, nach welchem das Carbinol unter vermindertem Druck über Aluminiumphosphat destilliert wurde. Ein Rohr von 60—70 cm Länge, das mit Aluminiumphosphat gefüllt ist[2]), wurde in einem elektrisch geheizten Ofen auf 210—240° erhitzt. Mit der hinteren Öffnung war ein Fraktionierkolben verbunden. Vorn war das Rohr vermittels einer Beckmannschen Vorlage mit einer gut wirkenden Wasserstrahlpumpe verbunden. Unter einem Druck von 10 mm destillierte, nachdem zuerst die letzten Spuren Wasser aus dem Aluminumphosphat übergegangen waren, ein gelbes bis grünes dünnflüssiges Öl in die Vorlage. 35 g reines Carbinol lieferten 32 g Rohprodukt, im Aluminiumphosphat bleibt nichts zurück. Beim Destillieren unter 10 mm Druck gehen 3,5 g Vorlauf von 100—172° über, 15 g Hauptfraktion von 172—175° und 12 g Nachlauf von 175—190°, aus welchem durch sorgfältiges Fraktionieren noch eine kleine Menge Kohlenwasserstoff gewonnen werden konnte. Der Vorlauf enthält Phenylacetylen (nachgewiesen durch sein Silbersalz, ferner durch die Überführung in m-Nitrobenzoesäure, Schmelzp. 143—145°, beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure. Es ist also ein Teil der Kette aufgespalten worden zu Citronellal und Phenylacetylen.[3])

[1]) Vergleiche H. Rupe und Jäger, A. **402**, 149 (1914).

[2]) Alaunlösung wurde mit berechneter Menge Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak unter Rühren versetzt, der weiße Niederschlag abgenutscht, gründlich ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und das Phosphat erneut ausgefällt. Das abgenutschte und ausgewaschene Produkt wurde im Vakuum bei 200° getrocknet.

[3]) vgl. Moureu, Bl. III. **25**, 239 (1902); **27**, 3360 (1902); **33**, 151 (1905).

Digitized by Google



Neben Phenylacetylen fand sich ein menthonartig riechendes Öl, wahrscheinlich das Umwandlungsprodukt des Citronellals.

Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,7)-in-(9). (II.)

Siedet unter 10 mm Druck bei 172—175°, im Hochvakuum unter etwa 0,05 mm bei 95°. Hellgelbes, dünnflüssiges, fast geruchloses, stark lichtbrechendes Öl. In den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Alkohol und Äther ist es leicht löslich.

0,2250 g Subst.: 0,7488 g CO_2, 0,1878 g H_2O.

$C_{18}H_{22}$	Ber. C 90,67	H 9,31
	Gef. „ 90,77	„ 9,34.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm	α_λ	29,80°	39,30°	48,14°	66,72°
$d^{t}_{t_0}$ = 0,9318	$[\alpha]^{t}_{\lambda}$	63,96	84,35	103,33	143,21

Refraktion.

n_α = 1,54779 n_D = 1,55378 n_β = 1,56958

Molekularrefraktion.

	H_α	D	H_β	$M_{H_\alpha - H_\beta}$	
	80,73	81,46	83,37	2,64	
Ber. für $C_{18}H_{22}$, 5 ⌐, ⌐	78,223	78,785	80,036	1,778	
Mol. Exaltation	2,507	2,675	3,334	0,862	(47,38 %)

Daß die Konjugation der dreifachen Bindung mit dem Phenylrest und der Äthylenbindung eine beträchtliche Exaltation des Lichtbrechungsvermögens zeigen würde, war von vornherein zu erwarten. Leider haben wir auf diesem Gebiete erst sehr wenige Untersuchungen. Wir können unsere Ergebnisse vergleichen mit den von Moureu[1]) für Phenylacetylen und das von ihm dargestellte Pentenin erhaltenen Zahlen.

[1]) Moureu, C. r. **141**, 892 (1902).

Digitized by Google

Molekulare Exaltation	H	D	H_β	$H_{\beta-\alpha}$	$H_{\gamma-\alpha}$
Phenylacetylen . .	0,933	1,0466	—	—	1,934
Decadienin	2,507	2,675	3,334	0,862	—
Pentenin	4,118	4,269	—	—	2,124

Diese Zusammenstellung zeigt, daß unser Decadienin ungefähr in der Mitte zwischen diesen beiden Körpern liegt. Seine molekulare Exaltation ist größer als die des Phenylacetylens, die Wirkung der Konjugation macht sich hier deutlich bemerkbar.

Das Decadienin nimmt in Chloroformlösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz sofort 4 Atome Brom auf. Zwei weitere Atome werden beim Stehen in 14 Stunden addiert. Die Bromtitration wurde wie oben beschrieben durchgeführt, indem mit überschüssigem Brom versetzt, dann mit Kaliumjodidlösung und mit Thiosulfat titriert wurde. Nach 34 Stunden waren auf solche Weise 6,6 Atome Brom aufgenommen worden, nach 4 Stunden 5,4. Leitet man in eine Lösung des Kohlenwasserstoffes in Eisessig unter Kühlung trockenen, gasförmigen Bromwasserstoff ein, so erhält man nach der üblichen Aufarbeitung ein dunkelrotbraunes Öl, welches zur Entfernung von Äther 4 Stunden bei 35° evacuiert und dann mehrere Tage im Vakuumexsiccator aufbewahrt wurde. Die Analyse ergab einen Bromgehalt von 35,8 Proc.; für die Anlagerung von 1 HBr wären 25,0 Proc., für 2 HBr 39,9 Proc. zu verlangen.

Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decatrien-(1,7,9). (III.)

Die erste Hydrierung des Decadienins wurde nach Straus[1]) ausgeführt. Nach unseren Erfahrungen, die bei Gelegenheit einer anderen Arbeit mit diesem Reduktionsmittel gemacht worden sind, daß die Reduktion nur gut bei Gegenwart von Wasser verläuft, haben wir die Methode etwas verändert. 12 g reines Decadienin gelöst in 150 g Alkohol, 100 g Essigester und 70 g Wasser wurden mit 20 g Zinkkupferpaar (nach einer Angabe von Straus bereitet) versetzt und eine Woche lang rückfließend auf dem Wasserbade gekocht, wobei nach je 2 Tagen 10 g Zinkkupfer hinzugegeben wurden. (Der Kolben beschlug sich innen mit einer Schicht von Zinkoxyd.) Abdestillieren des größten Teiles des Lösungsmittels, Extrahieren mit Äther, Trocknen des Äthers mit Magnesiumsulfat. Beim Destillieren unter 10 mm Druck ging fast alles (10 g) von

[1]) A. **342**, 238 (1905).

Digitized by Google

170—173° über, der Siedepunkt im Hochvakuum bei etwa 0,05 mm liegt bei 95°. Hellgelbes, dünnflüssiges Öl von schwachem Geruch, nicht leicht löslich in Alkohol und in Äther.

0,1853 g Subst.: 0,6105 g CO_2, 0,1660 g H_2O.

$C_{16}H_{24}$	Ber. C 89,92	H 10,07
	Gef. „ 89,88	„ 10,03.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm	α_λ	18,61°	24,50°	30,01°	33,43°
$d^t_{t_0}$ = 0,9273	$[\alpha]^{20}_\lambda$	40,15	52,85	64,72	72,11

In Chloroform unter guter Kühlung nimmt der Kohlenwasserstoff sogleich 2 Atome Brom auf. Nach 4 Stunden wurden 4,6, nach 5 Stunden 5,5 Atome addiert.

Katalytische Hydrierung des Decadienins.

20 g des Kohlenwasserstoffs in 200 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Essigester gelöst, wurden nach dem Versetzen mit 40 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Das erste Molekül Wasserstoff wird sehr rasch, das zweite langsamer und das dritte Molekül sehr langsam aufgenommen.

Aufnahme pro ⌐ = 2,03 Liter H_2.

Liter H_2	1,74	3,52	4,50	4,90	5,08	5,33
Stunden	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,5
Liter H_2	5,68	5,90	6,20	6,48	6,55	—
Stunden	5,5	7,5	9,5	11,5	13,5	—

Die Wasserstoffaufnahme blieb nach Addition von 6 Atomen stehen und zwar hauptsächlich deshalb, weil das Hydrierungsprodukt sich aus der Lösung ausschied und so der weiteren Hydrierung entzogen wurde. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator destillierte man den größten Teil des Lösungsmittels unter Verwendung einer Kolonne ab, den Rückstand nahm man nach dem Versetzen mit Wasser in Äther auf. Ebenso wurde der Katalysator mehrere Male mit Äther ausgekocht. Auf solche Weise erhält man ein schwach gelbliches Öl vom Siedepunkt 10 mm = 166—168°. Dünnflüssig, fast geruchlos, schwer löslich in Alkohol und Äther. Im Hochvakuum bei etwa 0,05 ccm Siedep. = 102°.

Digitized by Google

0,1590 g Subst.: 0,5130 g CO_2, 0,1700 g H_2O. — 0,1721 g Subst.: 0,5549 g CO_2, 0,1841 g H_2O.

$C_{15}H_{30}$	Ber. C 87,72	H 12,28
$C_{10}H_{18}$	„ „ 88,44	„ 11,55
	Gef. „ 88,02	„ 11,96
	„ „ 87,96	„ 11,97.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm	α_λ	−0,49°	−0,51°	−0,61°	−1,00°
$d^{t}_{t_0}$ = 0,8794	$[\alpha]^{t}_{\lambda}$°	−1,11	−1,16	−1,39	−2,27

Wie schon die Analyse zeigt, ist offenbar die Hydrierung weiter gegangen. Der Körper enthält schon eine gewisse Menge des vollständig hydrierten Decans. Bei der Behandlung mit Brom nimmt er sofort 1 Atom Brom auf, nach 4 Stunden 1,3 und nach 8 Stunden 1,6. Das stimmt mit dem Ergebnis der Analyse ungefähr überein, nach der die Hälfte des Produktes schon aus ganz hydriertem Körper bestehen würde. Es war uns durchaus nicht zweifelhaft, daß mit dieser Art der Reduktion ein einheitliches Produkt nicht erhalten werden konnte, da die Wasserstoffanlagerung mit Sicherheit immer zu weit geht, so daß auch die Doppelbindung in der Stellung 1—2 z. T. reduziert wird.[1])

Zur Gewinnung eines einheitlichen Kohlenwasserstoffes, der die Doppelbindung 1—2 noch intakt besitzt, schlugen wir deswegen einen andern Weg ein. Durch Einwirkung von Phenyläthylmagnesiumbromid auf Citronellal haben Rupe und Jäger[2]) ein Carbinol dargestellt, aus diesem mit Phosphortribromid das Hydrobromid, aus welchem dann mit Natriumäthylat Bromwasserstoff abgespalten wurde, was zur Bildung eines Kohlenwasserstoffes, des Phenyl-(10)-dimethyl-(2,6)-decadien-(1,8) (IV)[3]) führte, dessen Konstitution als sicher betrachtet werden kann.

Dünnflüssiges, farbloses Öl, Siedep. 10 mm = 169,5—171,5°. 20 g dieses Kohlenwasserstoffes löste man in 400 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Essigester und

[1]) H. Rupe u. R. Rinderknecht, Helv. chim. VII, 541 (1924). — J. v. Braun u. Kaiser, B. 56, 2268 (1923).

[2]) A. 402, 149 (1914).

[3]) Wir nehmen in diesen Formeln der Einfachheit halber immer die Limonenformel an, obgleich bekanntlich im Citronellal ein Gemisch dieser Formel mit der sogenannten Terpinolenform vorliegt, a. a. O. S. 150.

Digitized by Google

schüttelte nach Zugabe von 40 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt mit konstanter Geschwindigkeit in normaler Weise. Wir erhielten nach diesem Verfahren ein farbloses, dünnflüssiges Öl von schwachem Geruch, welches zum größten Teil schon bei der ersten Destillation unter 10 mm von 168—170° überging (18,5 g), unter 0,05 mm liegt der Siedepunkt bei 93°.

0,1653 g Subst.: 0,5375 g CO_2, 0,1663 g H_2O. — 0,1787 g Subst.: 0,5808 g CO_2, 0,1811 g H_2O.

$C_{18}H_{26}$	Ber. C 89,18	H 10,82
$C_{18}H_{26}$	„ „ 88,44	„ 11,55
	Gef. „ 88,71	„ 11,26
	„ „ 88,67	„ 11,31.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 5 cm	α_λ	−1,40°	−1,65°	−1,97°	−2,78°
d_{19}^4 = 0,8814	$[\alpha]_\lambda^{20}$	−3,18	−3,74	−4,47	−6,31

Aus der Analyse geht hervor, daß die Reduktion wohl etwas zu früh abgebrochen wurde, denn die Verbindung enthält noch wahrscheinlich etwas unreduziertes Decadien. Bromiert man in der mehrfach beschriebenen Weise, so werden sofort 2 Atome Brom aufgenommen, nach 4 Stunden 2,3 Atome und nach 8 Stunden 2,7.

K.W. aus Decadien (Jäger)	d_{20}^4 = 0,8814	Siedep. 168—170°
„ „ Decadienin	d_{20}^4 = 0,8794	„ 166—168°

Man sieht, wie die Eigenschaften dieser beiden Kohlenwasserstoffe ziemlich nahe übereinstimmen; wäre bei einer dieser Reduktionen ein Ringschluß zustande gekommen, so hätten sich die physikalischen Eigenschaften bedeutend ändern müssen.

Digitized by Google

XIX. Der Einfluß der dreifachen Bindung;

von *Fritz Vonaesch.*

Der Zweck dieser Arbeit war, den Einfluß der *dreifachen Bindung* auf das Drehungsvermögen und die Rotationsdispersion zu untersuchen, im Zusammenhang mit der vorhergehenden Arbeit und der Abhandlung H. Rupe u. K. Glenz.[1]) Dieses Ziel konnte natürlich nur erreicht werden, wenn gleichzeitig mit dem dreifach ungesättigten Körper auch die ihm entsprechenden Verbindungen mit der Doppelbindung und schließlich die ganz hydrierten Formen zur Untersuchung herangezogen wurden. Wir gingen aus von zwei Carbinolen mit dreifacher Bindung, dem *3-Methylbutinol* (I auf S. 77) und *3-Methylpentinol* (II). Diese beiden konnten bequem nach der Methode von Straus[2]) zum *Butenol* (Formel III) und *Pentenol* (Formel IV) reduziert werden, während die vollständig gesättigten Carbinole, das *Dimethyläthylcarbinol* (Formel V) und das *Diäthylmethylcarbinol* (Formel VI) aus den Ketonen mit Äthylmagnesiumbromid bequem zu erhalten waren. Diese 6 Alkohole wurden mit 5 optisch aktiven Säuren, *Campholsäure* (VII)[3]), *Bornylencarbonsäure* (VIII)[4]), *Camphancarbonsäure* (IX)[5]), *Camphorylidenessigsäure* (X)[6]) und *Camphorylessigsäure* (XI)[7]) verestert, welche alle eine kräftige spez. Drehung besitzen. Die Zusammenstellung der Ergebnisse der optischen Messungen in der Tabelle I[8]) zeigt eine große, selten erreichte Übereinstimmung der Konstanten. Diese Konstanten sind natürlich die der optisch aktiven Säuren, welche aus diesen Zahlen sehr genau ermittelt werden können, was für weitere Untersuchungen sehr wertvoll sein dürfte. So z. B.

---

[1]) H. Rupe u. K. Glenz, A. **436**, 191 (1924).

[2]) Straus, A. **342**, 190, 238 (1905).

[3]) Helv. chim. Acta, II, 366 (1919).

[4]) Bredt, A. **348**, 199 (1906); **366**, 11 (1909).

[5]) Bredt, A. **366**, 60 (1909); H. Rupe, Helv. chim. Acta VII, 548 (1924).

[6]) Bishop, Claisen u. Sinclair, A. **281**, 287 (1894); H. Rupe, Helv. chim. Acta I, 309 (1918).

[7]) H. Rupe, Helv. chim. Acta I, 313 (1918).

[8]) Die römischen Zahlen im Texte beziehen sich auf Tabelle I (Ausgangssubstanzen) die arabischen auf Tabelle II (Ester).

Digitized by Google

kennen wir erst jetzt sicher die genauen Zahlen für die Konstanten der *Campholsäure*, über welche man in einer früheren Arbeit[1]) noch nicht ganz im klaren war, es ist z. B. P. R. D. 80,8. In dieser Zahlenreihe fallen sofort zwei Resultate auf:

1. Die *anomale Rotationsdispersion* der *Campholsäureester* 1 und 4 der Tabelle II. Die mit dem Carbinol verbundene Carboxylgruppe ist in diesen Körpern eine der 4 Gruppen eines asymmetrischen C-Atomes, und eine störende Wirkung der dreifachen Bindung macht sich hier deutlich bemerkbar, da diese dem asymmetrischen Komplexe offenbar noch nahe genug steht. λ_0^2 des Butinolderivates ist negativ, im entsprechenden Pentinolderivat ist das Vorzeichen für λ_0^2 wieder positiv, immerhin aber ist dieses noch sehr verschieden von der normalen Zahl. So kommt es, daß auch P. R. D. für diese beiden Körper eine Abweichung zeigt, die außerhalb der erlaubten Fehlergrenze liegt[2]), bei Verbindung Nr. 1 ist es imaginär. Wir haben es also hier mit einer deutlich ausgeprägten komplexen oder relativen Anomalie zu tun. Auch der Unterschied in der spez. Drehung zwischen den dreifach ungesättigten Verbindungen und den Körpern mit der Äthylenbindung ist außergewöhnlich groß. Vielleicht finden wir eine derartige Anomalie auch noch bei den Estern der *Camphancarbonsäure* mit den beiden Butinolen (Nr. 13 u. 16), nur ist sie dort weniger stark ausgeprägt. In den übrigen Estern findet sich nirgends mehr ein derartiger störender Einfluß einer ungesättigten Gruppe. Diese sind eben überall zu weit vom asymmetrischen C-Atom entfernt (das Gesetz, daß die Wirkung der die Drehung beeinflussenden Gruppen mit ihrer Entfernung vom asymm. C-Atom immer mehr abnimmt, findet sich hier aufs neue schön ausgeprägt[3]). Der Einfluß der dreifachen Bindung, welcher diese Anomalie der Campholsäureester hervorruft, ist nach unserer Ansicht so zu erklären, daß er die Entstehung von mehreren Kurven der Rotationsdispersion bewirkt (der Camphankern enthält 3 asymmetrische C-Atome), welche verschieden verlaufen, verschiedenes Vorzeichen haben und damit auch verschiedene Konstanten.

[1]) H. Rupe, Helv. chim. Acta II, 366 (1919).

[2]) A. **428**, 188 (1922).

[3]) A. **369**, 356 (1909); **395**, 87 (1912); **402**, 149 (1913); **414**, 113, 99 (1916).

Digitized by Google

Die Resultante dieser Kurven, welche aus der polarimetrischen Messung hervorgeht, zeigt dann eine Anomalie, wenngleich auch die stöchiometrischen Verhältnisse so liegen, daß es nicht zu totalen Anomalien kommt.[1])

2. Fällt auf, daß die beiden Ester der *Camphorylidenessigsäure* mit den *dreifach ungesättigten Carbinolen* in fester krystallisierender Form erhalten werden konnten (unter E, Tabelle II). Die feste Form ist eine einheitliche Substanz von normaler Rotationsdispersion und normalem Drehungsvermögen. Die flüssige Form aber, die nicht rein erhalten werden konnte, ist ein Gemisch der festen Form mit einer zweiten, offenbar viel tiefer schmelzenden, welche ein sehr viel geringeres Drehungsvermögen besitzen muß, da die spez. Drehung für die D-Linie etwa 70° kleiner ist, als bei der festen Form. Man sieht, daß es wiederum bei den Verbindungen mit der dreifachen Bindung zur Bildung von 2 Kurven kommt, die aber offenbar in diesem Falle kein entgegengesetztes Vorzeichen haben, so daß es nicht zu einer ausgesprochenen Anomalie kommt, sondern nur zu einer starken Abweichung im Drehungsvermögen. Die Lage der beiden Kurven in Beziehung auf die Abszisse dürfte deshalb dieselbe sein, dagegen sind sie in der Richtung der Ordinate verschoben.[2])

Ein *Unterschied* im Verhalten der Körper mit der *dreifachen* Bindung gegenüber dem der Substanzen mit der *doppelten* Bindung tritt also deutlich zutage.

Experimentelles.

3-Methylbutinol. (I.)

Ausgehend von der, in den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. gefundenen und im Patent 280226 und seinen Zusätzen beschriebenen Synthese, arbeiteten wir folgendes Verfahren aus zur Gewinnung dieses Alkohols. Ein Dreihalskolben von 3 Liter Inhalt, in dessen mittlerer Öffnung ein Rührer mit Nickelflügel eingesetzt ist, wird mit 40 Teilen Natriumamid beschickt,

[1]) Ein damit zu vergleichender Fall wurde schon früher von Rupe und Kägi, A. 420, 36 (1919) beschrieben.

[2]) Natürlich wären hier bei den Fällen Nr. 1 und 4, Nr. 19 und 22 auch an eine Cistrans-isomerie zu denken, doch glauben wir, daß diese Erklärung hier keineswegs zutreffen kann, weil ausnahmsweises Verhalten sich nur auf die Ester mit den dreifach ungesättigten Carbinolen beschränkt, und weil diese Isomerie bei den Körpern Nr. 1 und 4 von vornherein ausgeschlossen ist.

Digitized by Google

das in einer Kugelmühle unter absolutem Äther fein gepulvert wurde. In dem zweiten Hals befindet sich ein mit Natronkalkrohr versehener Kugel-

Tabelle I.

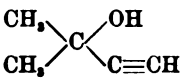
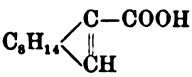
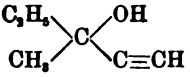
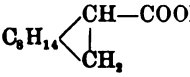
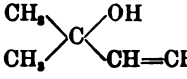
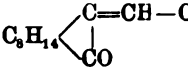
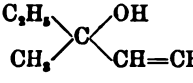
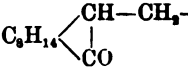
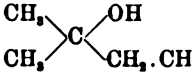
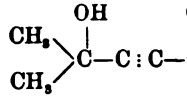
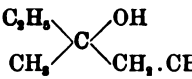
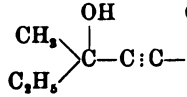
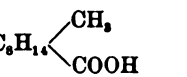
I.		VIII.	
II.		IX.	
III.		X.	
IV.		XI.	
V.		XII.	
VI.		XIII.	
VII.			

Tabelle II.

Nr.	Formel[1]) Bdg.	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_a	λ_0^1	P. R. D.
		A. Ester der Campholsäure:				
1	(I u. VII) ⊨	+ 21,96°	1,813	726,8	− 0,02579	—
2	(III u. VII) ⊢	31,76	1,865	703,7	0,01201	77,12
3	(V u. VII) ⊢	31,98	1,868	703,1	0,01286	79,73
4	(II u. VII) ⊨	23,91	1,832	716,0	0,00340	41,77
5	(IV u. VII) ⊢	33,14	1,878	699,2	0,01496	85,51
6	(VI u. VII) ⊢	31,85	1,874	698,1	0,01355	81,26

[1]) In dieser Tabelle bedeutet die linksstehende römische Zahl den *Alkohol*, mit dem die *Säure*, römische Zahl rechts, verestert ist.

Digitized by Google

Fortsetzung Tabelle II.

Nr.	Formel Bdg.	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
		B. Ester der Bornylencarbonsäure:				
7	(I u. VIII)	+ 104,52°	2,081	639,5	0,05661	152,2
8	(III u. VIII)	100,05	2,073	641,4	0,05524	150,8
9	(V u. VIII)	98,31	2,073	641,4	0,05522	150,7
10	(II u. VIII)	100,25	2,080	639,6	0,05629	151,8
11	(IV u. VIII)	96,23	2,077	640,5	0,05596	151,5
12	(VI u. VIII)	95,40	2,073	641,3	0,05552	151,1
		C. Ester der Camphancarbonsäure:				
13	(I u. IX)	+ 40,61°	1,970	669,1	0,03624	127,4
14	(III u. IX)	44,03	1,962	669,8	0,03398	120,7
15	(V u. IX)	39,67	1,930	679,7	0,02780	113,3
16	(II u. IX)	45,44	1,968	667,6	0,03521	125,3
17	(IV u. IX)	56,18	2,004	657,6	0,04230	135,2
18	(VI u. IX)	56,34	1,998	660,3	0,04170	134,8
		D. Ester der Camphorylidenessigsäure:				
19	(I u. X)	+ 155,98°	2,165	623,9	0,07108	166,0
20	(III u. X)	150,31	2,216	612,7	0,07631	169,3
21	(V u. X)	153,71	2,231	610,1	0,07822	170,6
22	(II u. X)	150,03	2,203	615,9	0,07522	168,9
23	(IV u. X)	151,21	2,228	610,6	0,07794	170,5
24	(VI u. X)	146,91	2,221	611,8	0,07671	169,4
		E. Ester der Camphorylidenessigsäure in Benzol (10 Proc.				
19	(I u. X)	+ 60,68°	2,295	600,1	0,08600	176,0
19	(I feste Form)	131,40	2,255	606,3	0,08121	172,8
20	(III u. X)	127,70	2,26	605,6	0,08192	173,3
21	(V u. X)	132,80	2,269	603,8	0,08261	173,5
22	(II u. X)	65,37	2,269	604,4	0,08314	174,3
22	(feste Form)	126,18	2,254	606,7	0,08134	173,0
23	(IV u. X)	129,53	2,256	606,6	0,08180	173,5
24	(VI u. X)	127,37	2,26	605,0	0,08227	173,5
		F. Ester der Camphorylessigsäure: (in Substanz)				
25	(I u. XI)	+ 60,25°	2,326	595,3	0,08966	178,2
26	(III u. XI)	64,79	2,320	596,2	0,08898	177,8
27	(V u. XI)	65,42	2,311	597,3	0,08784	177,0
28	(II u. XI)	63,27	2,342	592,41	0,09107	178,8
29	(IV u. XI)	65,29	2,32	596,36	0,08898	177,9
30	(VI u. XI)	64,26	2,303	598,5	0,08705	176,6

Digitized by Google

kühler, in der dritten Öffnung steckt ein T-förmiges Gaseinleitungsrohr, durch dessen seitliche Öffnung das Gemisch von Acetylen und Acetondampf eintritt, während ein, in dem oberen Ende vermittelst eines Gummistopfens beweglich eingesetzter Draht dazu dient, die Rohröffnung von der sich bildenden festen Natriumverbindung des Körpers frei zu halten. Während der ganzen Synthese wird der Kolben mit Eis-Kochsalz gekühlt, man erreicht auf diese Weise, daß viel weniger Kondensationsprodukte des Acetons entstehen. Das Acetylen (aus einer „Dissousbombe" entnommen) wird durch eine salpetersaure Lösung von Kupfernitrat, verdünnte Chromsäure, konz. Natronlauge und schließlich durch 3 große mit Chlorcalcium beschickte Trockentürme geleitet; dann läuft es durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes großes U-Rohr, welches in einem auf 40—45° erwärmten Wasserbad steht. Durch den einen Schenkel des U-Rohres läßt man im Gegenstrom immer so viel Aceton eintropfen, daß die Biegung des U-Rohres stets damit angefüllt bleibt. In einem Tage gelingt es, auf solche Weise 200—300 g Aceton zu verarbeiten. Das Reaktionsprodukt gießt man auf ein Gemisch von Eisessig und fein zerschlagenem Eis. Der größte Teil des Carbinols befindet sich im Äther, da aber ein Teil sich im Wasser löst, so wird dieses mit Pottasche versetzt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen trocknet man über geglühtem Kaliumcarbonat und destilliert den Äther unter Verwendung einer 50 cm hohen, mit „Raschig"-Ringen gefüllten Kolonne langsam ab, wobei 200—240 g Rohprodukt zurück bleiben. Bei der ersten Destillation (unter gewöhnlichem Druck) beginnt, wenn die Temperatur 200° erreicht ist, ein in der Vorlage erstarrender Körper überzugehen. Setzt man dann die Destillation unter vermindertem Druck fort, so geht der ganze Rest zwischen 105° und 110° über. Nach dem Umkrystallisieren des erstarrten Körpers aus Petroläther zeigt er den Schmelzp. 94°. Es ist das von Jozitsch[1]) aus Acetylendimagnesiumbromid und Aceton dargestellte *Dimethylhexindiol.* (XII)

3-Methylbutinol destilliert größtenteils von 100—104°, das Präparat färbt sich im Lauf einiger Wochen hellgelb. Um ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, wurde die Reinigung durch das Silbersalz benützt: 20 g Carbinol wurden zu einer schwach ammoniakalischen Lösung von 34 g Silbernitrat gegeben. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser und dann mit Äther ausgewaschen und mit verdünnter reiner Salzsäure zersetzt. Das Carbinol wurde mit Pottasche ausgesalzen, mit Äther aufgenommen usw. Siedep. 103—104° d $\frac{22}{4°}$ 0,8651.[1])

0,2700 g Subst.: 0,6879 g CO_2, 0,2821 g H_2O.

$C_5H_{10}O$	Ber. C 69,71	H 11,58
	Gef. „ 69,51	„ 11,69.

[1]) Jozitsch, Bl. [3] **30**, 210 (1903); Scheibler u. Fischer, B. 55, 2903 (1922).

Digitized by Google

3-Methylpentinol (II).

Die Darstellung dieses Körpers wird auf dieselbe Weise durchgeführt unter Verwendung von Methyläthylketon. Das U-Rohr muß auf 65—70° erwärmt werden. Die Ausbeuten sind hier sehr viel bessere als beim Methylbutinol. Das durch das Silbersalz gereinigte Präparat zeigt unter gewöhnlichem Druck den Siedep. 120—121°; $d_{20}^{4} = 0{,}8665$. Die Substanz bleibt monatelang farblos und ändert sich auch nicht beim Stehen am Licht. Ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, scharfem Geruch und brennendem Geschmack.

0,2155 g Subst.: 0,5696 g CO_2, 0,2340 g H_2O.

$C_6H_{12}O$	Ber. C	71,94	H 12,08
	Gef. „	72,10	„ 12,15.

Auch bei dieser Synthese entsteht ein fester Körper, der unter gewöhnlichem Druck von 200° an überdestilliert. Unter 14 mm geht er bei 129—131° über, erstarrt in der Vorlage. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man einen schön krystallisierenden Körper von angenehmem Geruch, Schmelzp. 53°.

Die Verbindung ist das symmetrische *Dimethyldiäthylbutindiol* (Formel XIII), von welchem Dupont[1]) den Schmelzpunkt der höher schmelzenden der zwei möglichen Isomeren mit 55° und Siedep. 18 mm = 155—160° angibt.

3-Methylbutenol. (III.)

Als wir versuchten, das Carbinol mit der dreifachen Bindung zu einem möglichst einheitlichen reinen Körper mit einer Äthylenbindung zu reduzieren, begegneten wir anfangs sehr großen Schwierigkeiten. Kochen mit Zinkstaub in wäßriger oder in essigsaurer Lösung befriedigte ebensowenig, als die Hydrierung mit Wasserstoff und Nickel, oder Kochen mit Zinkkupferpaar, das auf trocknem Wege dargestellt wurde, wie es zur Herstellung der Zinkalkyle benutzt wird. Schließlich gelangten wir zum Ziel, als wir das von Straus[2]) beschriebene Zinkkupferpaar verwandten.

50 g Methylbutinol, gelöst in 500 g Wasser, kochten wir mit 100 g der Zinkkupferpaste, welche portionenweise zugegeben wurde, während 48—60 Stunden am Rückflußkühler. Das Ende der Reaktion konnte an dem Ausbleiben eines Niederschlages erkannt werden, wenn eine Probe der Lösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt wurde. Nach Straus geht

[1]) A. ch. (8) 30, 495 (1913).

[2]) A. 342, 190, 238 (1905). B. 26, 284 (1893).

Digitized by Google

die Reduktion nach diesem Verfahren nicht weiter, als bis zur Bildung der Äthylenverbindung. Durch Analyse läßt sich das natürlich nicht sicher erkennen.

Es zeigt sich aber, daß die Substanz mit genügender Genauigkeit mit Brom titriert werden konnte. Diese Versuche wurden so ausgeführt, daß eine genau abgewogene Menge Substanz, in reinem Chloroform gelöst, unter Eiskühlung mit einer Chloroform-Bromlösung versetzt wurde, deren Bromgehalt genau bekannt war (etwa 0,05—0,1 g Brom in 1 ccm). Die Bromfarbe verschwindet fast momentan, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. Den Endpunkt erkennt man durch Tüpfelproben auf Jodkalium-Stärkepapier.

I. 1,0763 g Subst. verbrauchten 31,7 ccm einer Lösung, welche 0,061 g Brom in Kubikzentimeter enthielt.

Ber. 32,05 ccm = 99,11 Proc.

II. 1,0333 g Subst. verbrauchten 31,15 ccm Bromlösung.

Ber. 31,48 ccm = 98.96 Proc.

Zieht man die bei dieser Prüfungsmethode unvermeidlichen Fehler in Betracht, so sieht man, daß hier tatsächlich das reine Butenol vorliegt.

3-Methylpentenol. (IV.)

Die Reduktion des 3-Methylpentinols wurde in derselben Weise durchgeführt. Der neue Körper ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Auch in diesem Fall ließ sich die Reinheit des Produktes durch Titration mit Brom feststellen. Drei Bestimmungen ergaben: 98,71, 97,79, 98,81 Proc. der Theorie an Bromverbrauch.

Dimethyläthylcarbinol. (V.)

Dieser altbekannte Körper[1]) ließ sich in guter Ausbeute und großer Reinheit aus Aceton und Äthylmagnesiumbromid gewinnen. Siedep. 100 bis 102°.

Methyldiäthylcarbinol.[2]) (VI.)

Wurde ebenfalls nach der Grignardschen Synthese aus Methyläthylketon und Äthylmagnesiumbromid gewonnen. Leicht bewegliche Flüssigkeit, Siedep. 123°.

Die nachfolgend beschriebenen Ester wurden ausnahmslos so dargestellt, daß die Alkohole in Pyridinlösung[3]) mit den

[1]) Popow, A. **145**, 292 (1868); Wischnegradsky, A. **190**, 328 (1878).
[2]) Z. **1865**, 615; J. pr. (2) **36**, 340 (1887).
[3]) Pyridin I von Kahlbaum.

Digitized by Google

Chloriden der Säuren versetzt wurden. Die Ausbeuten schwankten hier sehr, sie waren häufig sehr gute, in einigen Fällen, wie z. B. bei den Estern der Camphorylidenessigsäure, waren sie aus Gründen, die uns noch nicht klar sind, sehr unbefriedigend. Häufig konnte die Ausbeute verbessert werden unter Verwendung größerer Mengen Pyridin und eines Überschusses von Carbinol, doch soll dies im einzelnen nicht gebracht werden.[1]) Aus dem Beispiel, welches die Darstellung eines Esters der Campholsäure bringt, möge man die von uns benützte Arbeitsmethode entnehmen. In den meisten Fällen genügte die Reinigung durch Destillation unter vermindertem Druck, in einigen Fällen mußte jedoch die Destillation im Hochvakuum durchgeführt werden.

Ester der Campholsäure. (VII.)

Mit Methylbutinol (1). Eine Lösung von 8,4 g Methylbutinol in 8,5 g Pyridin wird allmählich mit 18,84 g Campholsäurechlorid[2]) versetzt, wobei eine Temperaturerhöhung wahrnehmbar wird. Zur Vollendung der Reaktion erwärmte man noch 1 Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich das Reaktionsgemisch nach etwa 15 Minuten in zwei Schichten trennt. Allmählich scheidet sich in reichlicher Menge Pyridinchlorhydrat aus. Dann wird mit Wasser versetzt und das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wird zuerst mit 10-proc. Salzsäure, dann mit 10-proc. Natronlauge gewaschen und schließlich über geglühtem Magnesium getrocknet. Nach mehrmaligem Durchfraktionieren unter Verwendung eines kleinen Kolonnenaufsatzes zeigt die Verbindung schließlich den Siedep. 120—121° unter 10,5 mm Druck. Bei der ersten Destillation blieb ein fester Körper zurück, der den Schmelzpunkt 56° zeigte und sich als *Campholsäureanhydrid* erwies. Der Ester ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmen Geruch.

---

[1]) Die Einzelheiten findet man in der Dissertation des Herrn Fr. Vonäsch: „Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der dreifachen Bindung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen", Basel 1924, unverkürzte Fassung.

[2]) Hel. chim. acta II, 366 (1919).

Digitized by Google

0,1861 g Subst.: 0,5197 g CO_2, 0,1698 g H_2O.

$C_{15}H_{24}O_2$	Ber. C 76,22	H 12,24
	Gef. „ 76,18	„ 10,21.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	8,31°	10,32°	12,00°	15,06°
d_4^{20} = 0,9398	$[\alpha]_\lambda^{20}$	17,68	21,96	25,54	32,06

Mit Methylbutenol (2). Farblose Flüssigkeit, Siedep. 10,5 mm = 119—120°.

0,2714 g Subst.: 0,7507 g CO_2, 0,2703 g H_2O.

$C_{15}H_{26}O_2$	Ber. C 75,57	H 11,00
	Gef. „ 75,46	„ 11,14.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	11,74°	14,70°	17,22°	21,90°
d_4^{20} = 0,9255	$[\alpha]_\lambda^{20}$	25,37	31,76	37,21	47,32

Mit Methylbutanol (3) Wasserklare Flüssigkeit, schwacher Campher-geruch, Siedep. 11 mm = 123—124°.

0,2836 g Subst.: 0,7784 g CO_2, 0,2969 g H_2O.

$C_{15}H_{28}O_2$	Ber. C 74,94	H 11,74
	Gef. „ 74,88	„ 11,71.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	11,73°	14,72°	17,22°	21,91°
d_4^{20} = 0,9185	$[\alpha]_\lambda^{20}$	25,54	31,98	37,50	47,71

Mit Methylpentinol (4). Farblose, ölige Flüssigkeit, Siedep. 13 mm = 137—138°.

0,2201 g Subst.: 0,6199 g CO_2, 0,2056 g H_2O.

$C_{16}H_{26}O_2$	Ber. C 76,74	H 10,47
	Gef. „ 76,84	„ 10,45.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	9,01°	11,26°	13,14°	16,51°
d_4^{20} = 0,9416	$[\alpha]_\lambda^{20}$	19,13	23,91	27,91	35,04

Digitized by Google

Mit Methylpentenol (5). Farblose, ölige Flüssigkeit von etwas stärkerem Geruch, Siedep. 10,5 mm = 134—135°.

0,1376 g Subst.: 0,3838 g CO_2, 0,1367 g H_2O.

$C_{16}H_{28}O_2$	Ber. C 76,13	H 11,18
	Gef. „ 76,09	„ 11,12.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	12,31°	15,42°	18,08°	23,12°
d_4^{20} = 0,9305	$[\alpha]_\lambda^{20}$	26,46	33,14	38,86	49,69

Mit Methylpentanol (6). Ziemlich leicht bewegliches Öl, Siedepunkt 11 mm = 139—140°.

0,1635 g Subst.: 0,4523 g CO_2, 0,1750 g H_2O.

$C_{16}H_{30}O_2$	Ber. C 75,53	H 11,89
	Gef. „ 75,46	„ 11,98.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	11,71°	14,71°	17,22°	21,95°
d_4^{20} = 0,9236	$[\alpha]_\lambda^{20}$	25,36	31,85	37,29	47,53

Ester der Bornylencarbonsäure. (VIII.)

Mit 3-Methylbutinol (7). Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 9 mm = 130—130,5°.

0,2452 g Subst.: 0,7002 CO_2, 0,1977 H_2O.

$C_{16}H_{22}O_2$	Ber. C 78,00	H 9,01
	Gef. „ 77,87	„ 9,02.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	39,76°	51,19°	61,55°	82,75°
d_4^{20} = 0,9795	$[\alpha]_\lambda^{20}$	81,18	104,52	125,67	168,96

Mit Methylbutenol (8). Farbloses Öl von eigenartigem Geruch. Siedep. 10 mm = 130—131°.

0,1515 g Subst.: 0,4297 g CO_2, 0,1330 H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$	Ber. C 77,37	H 9,74
	Gef. „ 77,38	„ 9,82.

Digitized by Google

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	37,29°	48,01°	57,68°	77,29°
d_4^{20} = 0,9596	$[\alpha]_\lambda^{20}$	77,71	100,05	120,21	161,07

Mit Methylbutanol (9). Farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch. Siedep. 8,5 mm = 130—130,5°.

0,2800 g Subst.: 0,7877 g CO_2, 0,2611 H_2O.

$C_{16}H_{26}O_2$ Ber. C 76,74 H 10,47
Gef. „ 76,75 „ 10,43.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	36,23°	46,60°	55,97°	75,10°
d_4^{20} = 0,9480	$[\alpha]_\lambda^{20}$	76,43	98,31	118,08	158,43

Mit Methylpentinol (10). Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Siedep. 8,5 mm = 143°.

0,3240 g Subst.: 0,9294 g CO_2, 0,2678 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O_2$ Ber. C 78,41 H 9,29
Gef. „ 78,26 „ 9,25.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	37,97°	48,91°	58,78°	78,97°
d_4^{20} = 0,9757	$[\alpha]_\lambda^{20}$	77,83	100,25	120,49	161,87

Mit Methylpentenol (11). Schwach grünliches Öl, der Geruch erinnert an Geraniumblätter. Siedep. 10 mm = 142°.

0,1450 g Subst.: 0,4144 g CO_2, 0,1298 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_2$ Ber. C 77,81 H 9,99
Gef. „ 77,97 „ 10,02.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	35,84°	46,14°	55,46°	74,44°
d_4^{20} = 0,9589	$[\alpha]_\lambda^{20}$	74,75	96,23	115,67	155,26

Mit Methylpentanol (12). Ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Siedep. 9 mm = 142—143°.

Digitized by Google

0,2754 g Subst.: 0,7795 g CO_2, 0,2635 g H_2O.

$C_{12}H_{28}O_2$	Ber. C 77,22	H 10,68
	Gef. „ 77,21	„ 10,71.

Polarisation

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	34,83°	44,84°	53,90°	72,23°
$d_4^{19°}$ = 0,9488	$[\alpha]_\lambda^{19°}$	74,10	95,40	114,67	153,67

Ester der Camphancarbonsäure. (IX.)

Mit Methylpentinol (13). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 8,5 mm = 145—146°.

0,2290 g Subst.: 0,6539 g CO_2, 0,2026 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_2$	Ber. C 77,81	H 9,99
	Gef. „ 77,90	„ 9,90.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	15,61°	19,81°	23,52°	30,75°
$d_4^{19°}$ = 0,9755	$[\alpha]_\lambda^{19°}$	32,02	40,61	48,22	63,04

Mit Methylpentenol (14). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 8,5 mm = 144—145°.

0,2117 g Subst.: 0,5991 g CO_2, 0,2000 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O_2$	Ber. C 77,21	H 10,68
	Gef. „ 77,20	„ 10,57.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	16,70°	21,19°	25,09°	32,77°
$d_4^{19°}$ = 0,9626	$[\alpha]_\lambda^{19°}$	34,71	44,03	52,13	68,10

Mit Methylpentanol (15). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 8,5 mm = 144—145°.

0,4334 g Subst.: 1,2169 g CO_2, 0,4339 g H_2O.

$C_{17}H_{30}O_2$	Ber. C 76,63	H 11,35
	Gef. „ 76,60	„ 11,20.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	14,98°	18,92°	22,34°	28,94°
$d_4^{19°}$ = 0,9539	$[\alpha]_\lambda^{19°}$	31,41	39,67	46,84	60,68

Digitized by Google

Mit Methylbutinol (16). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 9 mm = 130—131°.

0,2290 g Subst.: 0,6500 g CO_2, 0,2026 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$	Ber. C 77,37	H 9,74
	Gef. „ 77,26	„ 9,90.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	17,51°	22,24°	26,34°	34,47°
d_4^{20} = 0,9788	$[\alpha]_\lambda^{20}$	35,78	45,44	53,82	70,43

Mit Methylbutenol (17). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 11 mm = 130—131°.

0,3009 g Subst.: 0,8467 g CO_2, 0,2765 g H_2O.

$C_{16}H_{26}O_2$	Ber. C 76,74	H 10,47
	Gef. „ 76,77	„ 10,28.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	21,13°	26,98°	32,10°	43,34°
d_4^{20} = 0,9604	$[\alpha]_\lambda^{20}$	44,00	56,18	66,84	88,18

Mit Methylbutanol (18). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 9 mm = 130—130,5°.

0,3673 g Subst.: 1,0265 g CO_2, 0,3596 g H_2O.

$C_{16}H_{28}O_2$	Ber. C 76,13	H 11,18
	Gef. „ 76,24	„ 10,96.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	21,02°	26,77°	31,88°	42,10°
d_4^{20} = 0,9503	$[\alpha]_\lambda^{20}$	44,24	56,34	67,09	88,40

Ester der Camphoryliden-3-essigsäure. (X.)

Bei der Verwendung dieser Säure waren die Ausbeuten stets sehr unbefriedigende. Die Ester ließen sich nur durch Destillation im Hochvakuum ganz rein und beinahe farblos gewinnen. Ferner gelang es hier die beiden Ester mit dem dreifach ungesättigten Carbinol in fester krystallisierender Form zu erhalten.

Mit Methylbutinol (19). Dickflüssiges, gelbliches Öl, vom Siedepunkt 94—96°.[1]) Obgleich dieser Ester durch langes Stehen in einer Kälte-

[1]) Im Hochvakuum des verlöschenden Kathodenlichtes (Funkeninduktorium mit 10 cm Funkenlänge).

Digitized by Google

mischung nicht fest wurde, begann er doch im Winter zu krystallisieren, wurde allmählich ganz fest und konnte durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther in schwach gelben, flächenreichen, stark lichtbrechenden, prismatischen Krystallen erhalten werden. Schmelzp. 48—50°.

0,2621 g Subst.: 0,7136 g CO_2, 0,1864 g H_2O.

$C_{17}H_{22}O_3$	Ber. C 74,41	H 8,09
	Gef. „ 74,28	„ 7,96.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz (flüssige Form)			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	62,02°	81,21°	99,16°	134,30°
d_4^{20} = 1,0413	$[\alpha]_\lambda^{20}$	119,12	155,98	190,46	257,95
		b) in Benzol (flüssige Form)[1])			
Rohr = 1 dm	α_λ	4,06°	5,42°	6,66°	9,32°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8931	$[\alpha]_\lambda^{20}$	45,46	60,68	74,57	104,36
		c) in Benzol (feste Form)			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,88°	11,69°	14,31°	20,03°
p = 10 %					
d_4^{20} = 0,8896	$[\alpha]_\lambda^{20}$	99,88	131,40	160,91	225,15

Mit Methylbutenol (20). Gelbliches Öl. Siedep. im Hochvakuum 93—95°.

0,1966 g Subst.: 0,5317 g CO_2, 0,1540 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O_3$	Ber. C 73,87	H 8,75
	Gef. „ 73,78	„ 8,76.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	58,69°	76,91°	93,80°	130,05°
d_4^{20} = 1,0233	$[\alpha]_\lambda^{20}$	114,71	150,31	183,31	254,17
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	$[\alpha]_\lambda$	8,58°	11,35°	13,91°	19,39°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8888	$[\alpha]_\lambda^{20}$	96,54	127,70	156,48	218,16

[1]) Die flüssigen Formen dieser Reihe wurden auch in 10-proc. Benzollösung polarisiert, um die Messungen vergleichen zu können.

Digitized by Google

Mit Methylbutanol (21). Gelbes Öl. Siedep. im Hochvakuum 95—96°.

0,3972 g Subst.: 1,0675 g CO_2, 0,3319 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_3$	Ber. C 73,33	H 9,42
	Gef. „ 73,32	„ 9,35.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	59,00°	77,34°	94,45°	131,62°
d_4^{20} = 1,0063	$[\alpha]_\lambda^{20}$	117,26	153,71	187,72	261,60
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,86°	11,78°	14,39°	20,10°
p = 10 %					
d_4^{20} = 0,8871	$[\alpha]_\lambda^{20}$	99,88	132,80	162,60	226,60

Mit Methylpentinol (22). Der im Hochvakuum destillierte Ester (Siedep. 105°, gelbes Öl) erstarrte bei Winterkälte und konnte umkrystallisiert werden. Schmelzp. 36°. Krystalle von ähnlichem Aussehen wie bei Nr.

0,2569 g Subst.: 0,7050 g CO_2, 0,1916 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O_3$	Ber. C 74,96	H 8,39
	Gef. „ 74,87	„ 8,35.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz (flüssige Form)			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	59,15°	77,49°	94,69°	130,30°
d_4^{20} = 1,0330	$[\alpha]_\lambda^{20}$	114,52	150,03	183,23	252,28
		b) in Benzol (flüssige Form)			
Rohr = 1 dm	α_λ	4,39°	5,84°	7,17°	9,96°
p = 10 %					
d_4^{20} = 0,8934	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,14	65,37	80,22	111,51
		c) in Benzol (feste Form)			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,52°	11,22°	13,75°	19,20°
p = 10 %					
d_4^{20} = 0,8892	$[\alpha]_\lambda^{20}$	95,81	126,18	154,63	215,95

Mit Methylpentenol (23). Gelbes Öl. Siedep. im Hochvakuum 103—104°.

Digitized by Google

0,1705 g Subst.: 0,4647 g CO_2, 0,1371 g H_2O.

$C_{16}H_{26}O_3$	Ber. C 74,44	H 9,03
	Gef. „ 74,36	„ 9,00.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	59,32°	77,77°	94,98°	132,17°
d_4^{20} = 1,0286	$[\alpha]_\lambda^{20}$	115,33	151,21	184,67	256,99
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,73°	11,51°	14,11°	19,69°
p = 10 %					
d_4^{20} = 0,8882	$[\alpha]_\lambda^{20}$	98,28	129,53	158,90	221,73

Mit Methylpentanol (24). Gelbes Öl. Siedep. im Hochvakuum 103—104°.

0,2581 g Subst.: 0,6993 g CO_2, 0,2207 g H_2O.

$C_{16}H_{28}O_3$	Ber. C 73,92	H 9,65
	Gef. „ 73,92	„ 9,56.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	56,39°	73,84°	90,02°	125,19°
d_4^{20} = 1,0052	$[\alpha]_\lambda^{20}$	112,20	146,91	179,11	249,08
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,55°	11,30°	13,85°	19,35°
p = 10 %					
d_4^{20} = 0,8872	$[\alpha]_\lambda^{20}$	96,38	127,37	156,12	218,11

Ester der Camphoryl-3-essigsäure. (XI.)

Mit Methylbutinol (25). Dickes gelbes Öl von campherartigem Geruch. Siedep. 11,5 mm = 178—180°; im Hochvakuum 92—93°.

0,2621 g Subst.: 0,7090 g CO_2, 0,2064 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O_3$	Ber. C 73,87	H 8,76
	Gef. „ 73,79	„ 8,81.

Digitized by Google

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	23,65°	31,25°	38,56°	55,01°
d_4^{20} = 1,0376	$[\alpha]_\lambda^{20}$	45,59	60,25	74,34	106,03

Mit Methylbutenol (26). Siedep. im Hochvakuum 92—93°. Geht als hellgelbes Öl über, das sich nach etwa ½ Stunde dunkler färbte, am andern Morgen aber die normale hellgelbe Farbe wieder zeigte. Im Verlauf von 6 Wochen wurde die Farbe des Körpers ein violettstichiges Rot, ohne daß durch die Analyse eine Veränderung des Körpers hätte gefunden werden können.

0,4016 g Subst.: 1,0775 g CO_2, 0,3355 g H_2O.

$C_{17}H_{30}O_3$	Ber. C 73,34	H 9,42
	Gef. „ 73,20	„ 9,35.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	25,02°	33,08°	40,79°	58,06°
d_4^{20} = 1,0212	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,01	64,79	79,89	113,71

Mit Methylbutanol (27). Hellgelbes Öl, färbt sich nach längerer Zeit schmutzig orange. Siedep. 10,5 mm = 178—180°; im Hochvakuum 93—94°.

0,3288 g Subst.: 0,8777 g CO_2, 0,2937 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O_3$	Ber. C 72,81	H 10,07
	Gef. „ 72,83	„ 10,00.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$[\alpha]_\lambda$	24,89°	32,85°	40,44°	57,52°
d_4^{20} = 1,0042	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,57	65,42	80,55	114,55

Mit Methylpentinol (28). Dickes gelbes Öl. Siedep. 13,5 mm = 188°; im Hochvakuum 102—103°.

0,3100 g Subst.: 0,8441 g CO_2, 0,2490 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O_3$	Ber. C 74,44	H 9,03
	Gef. „ 74,28	„ 8,99.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$[\alpha]_\lambda$	24,56°	32,52°	40,12°	57,52°
d_4^{20} = 1,0279	$[\alpha]_\lambda^{20}$	47,79	63,27	78,07	111,94

Digitized by Google

Mit Methylpentenol (29). Schwach grünliches Öl, in der Durchsicht etwas rotstichig. Siedep. 14,5 mm = 188—190°; im Hochvakuum 102 bis 103°. Geht bei der Destillation als schwach grünlich gefärbtes Öl über, ändert aber seine Farbe kurz nach der Destillation in auffallender Weise, indem diese dunkler wird, um sich dann nach einiger Zeit wieder aufzuhellen.[1])

0,1936 g Subst.: 0,5235 g CO_2, 0,1662 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O_3$	Ber. C 73,92	H 9,65
	Gef. „ 73,77	„ 9,61.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$[\alpha]_\lambda$	25,37°	33,57°	41,40°	58,85°
d_4^{20} = 1,0283	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,34	65,30	80,52	114,46

Mit Methylpentanol (30). Farbloses Öl. Siedep. 12,5 mm = 188—190°; im Hochvakuum 102—103°.

0,3012 g Subst.: 0,8120 g CO_2, 0,2736 g H_2O.

$C_{18}H_{30}O_3$	Ber. C 73,42	H 10,27
	Gef. „ 73,53	„ 10,17.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$[\alpha]_\lambda$	24,52°	32,28°	39,73°	56,48°
d_4^{20} = 1,0047	$[\alpha]_\lambda^{20}$	48,81	64,26	79,09	112,42

[1]) Mit dieser Farbenänderung hängt offenbar ein ganz ungewöhnliches Verhalten des Körpers während der Polarisation zusammen. Während für die D-, Hg- und F-Linie rasch die normalen konstanten Ablesungen erhalten werden konnten, war das für die rote C-Linie nicht der Fall, indem dort wechselnde Werte erhalten wurden, welche von 29,46° abnahmen bis 25,36°. Die Erscheinung brauchte etwa 20 Minuten, dann war die Drehung konstant. Die zuletzt gefundene Drehung von 25,37° ist offenbar die richtige.

Digitized by Google

Über Versuche zur Darstellung des Diphenyl-styryl-carbinols und über die Konstitution des dimeren Triphenyl-allens[1];

von *Fritz Straus* und *Maximilian Ehrenstein.*

11. Mitteilung[2]) über Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

(Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau).

(Eingelaufen am 17. Januar 1925.)

Die anormalen Ketochloride ungesättigter Ketone reagieren als Abkömmlinge des Allylchlorids mit Phenylmagnesiumbromid und tauschen dabei das reaktionsfähige Halogen gegen Phenyl aus. Die Reaktion ist bis jetzt in den folgenden beiden Fällen verwirklicht worden:

I $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.C_6H_5$ $\xrightarrow{C_6H_5MgBr}$ III $(C_6H_5)_2.CH.CH:CCl.C_6H_5$

1,3-Diphenyl-1,3-Dichlor-propen-2
aus Benzal-acetophenon

$\xrightarrow{NaOCH_3}$ IV $(C_6H_5)_2.C:CH.CH(OCH_3).C_6H_5$

II $C_6H_5.CHCl.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$ $\xrightarrow{C_6H_5MgBr}$

1,5-Dipheny-1,3-dichlor-pentadien-2,4 aus Dibenzalaceton

V $(C_6H_5)_2.CH.CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$ $\xrightarrow{NaOCH_3}$

VI $(C_6H_5)_2.C:CH.CH:CH.CH(OCH_3).C_6H_5$.

Sie wird begleitet von einer Nebenreaktion, durch welche, unter Diphenylbildung, Halogen ohne Ersatz aus

---

[1]) Die vorliegende Arbeit ist im Zusammenhang mit den Veröffentlichungen des Einen von uns zu betrachten, die sich mit dem Einfluß von Veränderungen im Molekülbau auf die Eigenschaften ionogen gebundener Halogenatome beschäftigen und bildet präparative Vorarbeit für die Prüfung dieser Zusammenhänge an den anormalen Ketochloriden von p,p-Diphenylbenzalacetophenon- bzw. Dibenzalaceton [vgl. J. pr. **103**, 35 (1921)]. Zu ihrer vorzeitigen Veröffentlichung außerhalb dieses Rahmens und vor Abschluß der messenden Versuche mußten wir uns entschließen, weil einige der hierher gehörigen Verbindungen von K. Ziegler, H. Grabbe u. F. Ulrich vor kurzem, wenn auch auf anderem Wege und mit anderen Zielen dargestellt worden sind. [B. **57**, 1983 (1924).] Straus.

[2]) 10. Mitteilung: J. pr. **103**, 1 (1921).

Digitized by Google

zwei Molekülen herausgenommen wird; sie tritt nur im Falle II, wohl im Zusammenhang mit der viel stärker ionogenen Bindung des Chlors, merklich in Erscheinung, bedingt aber möglicherweise die Grenze, welche der Verallgemeinerung der Reaktion gesetzt ist.

Die Chloride III und V sind der Formel entsprechend wenig reaktionsfähig. Eine sehr intensive Halochromieerscheinung mit konz. Schwefelsäure, Goldgelb im einen, Orange im anderen Falle, ist daher vorerst schwer zu deuten, da die Chloride selbst geschmolzen, nur sehr langsam unter Salzsäureentwicklung angegriffen werden; jedenfalls scheint sie bei III nicht identisch mit der der isomeren im folgenden beschriebenen Reihe.

Energische Einwirkung von Methylat tauscht das Chlor gegen Methoxyl aus und führt zu den Methyläthern IV und VI, die als 1,1,3-Triphenyl-3-methoxy-propen-1 und 1,1,5-Triphenyl-5-methoxy-pentadien-1,3 zu bezeichnen sind. Die Konstitution ist in beiden Fällen durch die Bildung von Benzophenon und 1-Methoxy-phenylessigsäure bei der Oxydation festgelegt worden. Der Austausch erfolgt also gerade bei III nicht, wie wir hofften, nach dem Schema der anormalen Substitution[1]), führt also nicht zu dem Äther des Diphenyl-styryl-carbinols,

$$(C_6H_5)_2.CH.CH{:}CCl.C_6H_5 \longrightarrow X\ (C_6H_5)_2C(OCH_3).CH{:}CH.C_6H_5$$

sondern Methoxyl tritt an die Stelle des Halogens. Dagegen entspricht der Übergang V —> VI einem Schema, das schon in ähnlichen Fällen beobachtet wurde[2]) und das eine anormale Substitution einschließt. In beiden Fällen geht natürlich eine Schiebung der Lückenbindung dem Umsatz voraus.

Den Methyläther VI haben wir bis jetzt nicht krystallisiert erhalten, können also für seine Einheitlichkeit nicht einstehen; für die Untersuchung dieses Typus müssen daher noch geeignete Substituenten in die Kerne eingeführt werden, die den Schmelzpunkt bzw. die Krystallisationsfähigkeit erhöhen.

Der prachtvoll krystallisierende Methyläther IV ist identisch mit der Verbindung, die kürzlich von K. Ziegler und

---

[1]) Vgl. A. **393**, 243 u. 257 (1912), ferner A. **401**, 129 (1913).
[2]) A. **393**, 263 (1912).

Digitized by Google

seinen Mitarbeitern[1]) als 1,3,3-Triphenyl-allylmethyläther(1) beschrieben worden ist[2]) und für welche der von uns gefundene Weg einen ebenfalls recht bequemen Zugang eröffnet. Der Äther ist, so hergestellt, von einem Isomeren begleitet, dessen Isomerie wir räumlich deuten, nachdem er sich durch Säurespuren in die andere Form umlagern läßt.

Der Methyläther bildete für uns den Ausgangspunkt für die Darstellung des zugehörigen Chlorids, des 1,1,3-Triphenyl-3-chlor-propen-1 (VII) und durch seine Hydrolyse weiterhin des Carbinols VIII, das uns jedoch nicht krystallisierte und das wir nur durch seine Umsetzungen festlegen konnten.[3])

$$(C_6H_5)_2.C{:}CH.CH(OCH_3).C_6H_5 \xrightarrow{HCl}$$

VII $(C_6H_5)_2C{:}CH.CHCl.C_6H_5$

$$(C_6H_5)_2.C{:}CH.CH(C_6H_5)_2 \xleftarrow{C_6H_5MgBr} \qquad \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2.C{:}CH.CH(OH).C_6H_5$$

IX VIII

Da unsere Ergebnisse sonst nur in unwesentlichen Punkten von den Angaben K. Zieglers und seiner Mitarbeiter abweichen, genügt es, auf den Versuchsteil zu verweisen. Das Chlorid selbst ist ebenfalls der Phenylierung zugänglich und geht dabei in Tetraphenylpropen[4]) (IX) über, so daß auf diesem Umwege die beiden Halogenatome des anormalen Ketochlorids durch Aryl ersetzbar sind.

Nur die Halochromieerscheinungen der drei zusammengehörigen Verbindungen bieten über das bis jetzt darüber veröffentlichte hinaus manches Auffällige und sind daher im Versuchsteil mit einiger Ausführlichkeit beschrieben. Die beständige goldgelbe Schwefelsäurelösung entsteht *erst sekundär* durch

---

[1]) A. a. O. Unsere Versuche waren mehrere Monate vor Erscheinen dieser Arbeit abgeschlossen.

[2]) Für die Nomenklatur ziehen wir vor, von dem die beiden Phenyle tragenden Kohlenstoffatom aus zu beziffern, um den Zusammenhang mit den anormalen Ketochloriden der Ketone festzuhalten, bei denen ebenfalls der mit dem ionogen gebundenen Halogen verbundene Kohlenstoff mit 1 bezeichnet wurde. Wir nehmen diesen Widerspruch mit der von Ziegler bevorzugten und auf das Allylradikal bezogenen Bezifferung mit in Kauf, weil diese sich ohnehin nicht über die Drei-Kohlenstoffreihe ausdehnen läßt.

[3]) Quantitativ soll die Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlorids mit Wasser später gemessen werden.

[4]) B. 39, 1032 (1906).

Digitized by Google

allerdings sehr rasche Umwandlung einer mehr Orange gefärbten, deutlich blaurot dichroitischen Lösung, deutet also dadurch auf eine Umlagerung in dem Kation $[(C_6H_5)_2.C{:}CH.CH.C_6H_5]^{\cdot}$ des Komplexes hin. Übereinstimmend damit erhält man mit Zinntetrachlorid, Überchlorsäure und Quecksilberchlorid blutrote bis blaurote, nicht rein gelbe Lösungen bzw. Niederschläge, die sich aber fast momentan entfärben. Am schönsten läßt sich die Umwandlung in flüssigem Schwefeldioxyd sowohl bei dem Chlorid, als auch bei dem Carbinol und dem Methyläther verfolgen, wo sie verhältnismäßig langsam, innerhalb 20 bis 30 Minuten, verläuft, wohl weil nur ein verhältnismäßig kleiner Teil in der gefärbten ionisierbaren Form vorliegt[1]); die Lösung ist ursprünglich orangegelb mit blaustichig-rotem Dichroismus, entfärbt sich und enthält dimeres Triphenyl-allen $[C_6H_5)_2.C{:}C{:}CH(C_6H_5)]_2$.[2]) Bildung dieses Kohlenwasserstoffs als Ursache der Entfärbung ist auch bei der Umsetzung mit Überchlorsäure nachgewiesen und für die präparative Darstellung verwertet worden. Das leichte Entstehen des Kohlenwasserstoffs erscheint in diesen Fällen also als Ausweichreaktion der gefärbten, durch Übergang eines Elektrons vom Kohlenstoff auf den ionogen gebundenen Rest gebildeten Form[3]), und gewinnt dadurch besondere Bedeutung, daß es nicht gelingt, die Äthylenbindung auf dem üblichen Wege durch normale Abspaltung, z. B. beim Kochen des Methyläthers mit Anhydrid $(C_6H_5)_2.C{:}C\underline{H.CH}\boxed{(OCH_3)}.C_6H_5$ herzustellen.[4])

Ungeklärt bleibt vorerst nur die Natur des Ions, das in der gelben Schwefelsäurelösung enthalten ist, da K. Ziegler und Mitarbeiter angeben, daraus das Carbinol, nicht das dimere Allen zurückerhalten zu haben; gelbe Schwefelsäurelösungen entstehen auch aus dem Kohlenwasserstoff, deren Identität aber für das Auge recht fraglich erscheint und die auch durch exaktere optische Untersuchung deshalb nicht ganz einfach zu prüfen sein wird, weil sie sich einigermaßen rasch erst in ge-

[1]) Vgl. J. pr. **103**, 16 (1921). [2]) B. **55**, 816 (1922).

[3]) Vgl. J. pr. **103**, 19 (1921) u. Henrich, Theorien d. org. Chemie 5. Aufl. S. 394).

[4]) Ähnliche Erfahrungen finden sich auch in der Arbeit von K. Ziegler u. Mitarbeitern; nur bei der thermischen Zersetzung des Chlorids entstand der Kohlenwasserstoff.

Digitized by Google

linder Wärme bilden. Vielleicht ist in den gelben Lösungen ein Zwischenprodukt auf dem Wege der Polymerisation festgehalten (s. d. folgenden Abschnitt), das bei der Hydrolyse wieder zerfällt. Die übrigen verwendeten Komplexbildner geben mit dem Kohlenwasserstoff keine halochromen Verbindungen, so daß die Entfärbung ohne weiteres verständlich erscheint. Daß Carbinole und Methyläther sich in flüssigem Schwefeldioxyd gefärbt lösen, also vermutlich leitende Lösungen bilden, ist bisher nur in solchen Fällen festgestellt worden, wo sie mit sehr reaktionsfähigen und stark leitenden Chloriden korrespondieren[1]), und ist auffallend bei einem Chlorid, dessen Quecksilberchloridkomplex in Äther vollständig dissoziiert ist. Über diese quantitative Seite der Beobachtung wird ein Urteil aber erst möglich sein, wenn die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Leitfähigkeit durchgeführt sind; die Umwandlung in der Schwefeldioxydlösung scheint genügend langsam zu verlaufen, um, wie in ähnlichen Fällen[2]), wenigstens die Größenordnung festlegen zu können.

Gelegentliche Beobachtungen bei der Darstellung des Chlorids VII hatten uns gezeigt, daß die Umsetzung bei nur unwesentlich erscheinenden Abweichungen von den Versuchsbedingungen versagen kann, und daß unmittelbar das dimere Triphenylallen entsteht. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen schien es daher nicht aussichtslos, die Umsetzung des von K. H. Meyer und Schuster[3]) beschriebenen Diphenyl-styryl-carbinols $(C_6H_5)_2C(OH).CH{:}CH.C_6H_5$ mit Halogenwasserstoff erneut zu versuchen und die hierbei festgestellte ausschließliche Bildung des dimeren Triphenylallens vielleicht doch zu vermeiden. Die Wiederholung der Versuche hat bereits bei dem Ausgangsmaterial zu einem überraschenden Ergebnis geführt: die Angaben über die Darstellung fanden wir bis ins kleinste bestätigt, das vermeintliche Carbinol ist aber kein Carbinol, sondern ein Methyläther und es ist identisch mit dem in dieser Arbeit beschriebenen 1,1,3-Triphenyl-3-methoxy-propen IV, trägt also das Methoxyl gar nicht an dem Kohlenstoffatom, wohin es die Synthese aus Styryl-magnesium-

[1]) Vgl. J. pr. **103**, 15 (1921).
[2]) A. a. O. Seite 8.
[3]) B. **55**, 815 (1922).

Digitized by Google

bromid und Benzaldehyd verweist.[1]) Demgemäß haben wir aus dem Äther auch unschwer das Chlorid VII erhalten.

Die Bildung eines Methyläthers unter den Versuchsbedingungen ist verständlich, da nach den Angaben das Rohprodukt in methylalkoholischer Lösung zur Krystallisation gebracht wird und diese hochaktiven Hydroxyle sehr leicht Äther bilden; zudem gestattet die Analyse nicht, zwischen Carbinol und Methyläther zu unterscheiden. Vollkommen rätselhaft bleibt aber vorerst, in welchem Stadium der Reaktion die Umlagerung, d. h. die Wanderung von Hydroxyl, bzw. Methoxyl, stattgefunden hat, ob sie schon in der Kombination der magnesium-organischen Verbindung mit dem Aldehyd erfolgt ist, oder ob primär das zu erwartende Carbinol vorlag. Bei der durch die Reaktion selbst bedingten Art der Aufarbeitung ist auch wenig Aussicht, in diesem Falle tieferen Einblick zu gewinnen; jedenfalls scheint so viel daraus hervorzugehen, daß von den beiden Kombinationen $(C_6H_5)_2C{:}CH.CH(OH).C_6H_5$ und $(C_6H_5)_2C(OH).CH{:}CH.C_6H_5$, die beide an einem Kohlenstoffatom der Kette eine ionogene Bindung betätigen, die erstere die stabilere ist. Damit wird auch verständlich, weshalb der im ersten Teil der Arbeit eingeschlagene Weg, durch anormalen Austausch zu Derivaten des echten Diphenyl-styryl-carbinols zu gelangen, gegen alle Analogie versagen mußte, da hierbei ein Ausweichen noch viel leichter war.[2]) Das Versagen einer anscheinend so eindeutigen Reaktion wie der magnesium-organischen Synthese in einem so einfachen Fall läßt aber erneut auf die wiederholt ausgesprochenen Bedenken hinweisen[3]), die auf diesem Gebiet

---

[1]) Wir haben über diese Befunde Herrn Kurt H. Meyer schon im Mai v. Js. Mitteilung gemacht; leider konnte uns von dem Originalpräparat nichts mehr zur Verfügung gestellt werden, da es inzwischen Herrn Ziegler für die Darstellung von Triphenylallen überlassen worden war. Nach der Beschreibung besteht aber kein Zweifel, daß auch Kurt H. Meyer und Schuster den Methyläther in Händen hatten.

[2]) Umlagerungen durch direkte Atomwanderung sind auf dem Gebiet der ungesättigten ionogenen Chloride bis jetzt noch nicht beobachtet worden, selbst wenn z. B. isomere Chloride, wie die folgenden, $R.CCl{:}CH.CH_2R$ und $R.CHCl.CH{:}CH.R$ daraufhin untersucht wurden (nach noch unveröffentlichten Versuchen). Vgl. hierzu auch Meerwein B. 55, 2519 (1922).

[3]) Vgl. z. B. A. 393, 236 (1912).

Digitized by Google

gegen alle aus Umsetzungsreaktionen gezogenen Schlüsse in Konstitutionsfragen geltend gemacht werden müssen.

Wir sind auf ein weiteres Beispiel gestoßen, als wir, um zu dem Methyläther des echten Diphenyl-styryl-carbinols (X) zu gelangen, einen dritten Weg versuchten. Tschitschibabin[1]) hat vor einiger Zeit gezeigt, daß sich in Acetalen eine der Alkoxylgruppen durch magnesium-organische Verbindungen gegen Alkyl ersetzen läßt. Aus dem durch die Arbeiten des Einen von uns zugänglich gewordenen Acetal des Benzalacetophenons[2]) sollte danach der gesuchte Äther entstehen.

$$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5MgBr}$$

$$X\ (C_6H_5)_2C(OCH_3).CH{:}CH.C_6H_5 + Mg(OCH_3)Br.$$

Umsetzung läßt sich auch erreichen[3]), dem gebildeten, in einer Ausbeute von über 50 Proc. entstehenden Methyläther kommt aber die Formel eines 1,1,3-Triphenyl-3-methoxy-propen-2 (XI) zu; er ist ein zähflüssiges Öl, das im Hochvakuum destilliert werden kann.

$$XI\ (C_6H_5)_2CH.CH{:}C(OCH_3).C_6H_5 \xrightarrow{HCl} XIII\ (C_6H_5)_2.CH.CH_2.CO.C_6H_5$$

$$\xrightarrow{H_2} XII\ (C_6H_5)_2.CH.CH_2.CH(OCH_3).C_6H_5$$

$$IV\ (C_6H_5)_2C{:}CH.CH(OCH_3).C_6H_5 \xrightarrow{H_2}$$

Für die Konstitution sind die folgenden Abwandlungen beweisend: Chlorwasserstoff bildet, statt eines Chlorids, unter Austritt von Methylalkohol, β,β-Diphenyl-propiophenon XIII. Schon diese Reaktion ist schwer mit einer anderen Stellung des Methoxyls als unmittelbar an einer Lückenbildung vereinbar. Die Oxydation führt zu Benzophenon, Benzoesäuremethylester und Benzoesäure. Da ihre Ergebnisse nicht schlüssig sind, haben wir den Äther schließlich katalytisch hydriert und dasselbe Hydrierungsprodukt aus dem 1,1,3-Triphenyl-3-methoxy-propen-1 (IV) erhalten. Trotzdem der gesättigte Äther XII, der demnach als 1,1,3-Triphenyl-3-methoxy-propan zu bezeichnen ist, schlecht charakterisiert ist, hat sich die Identität aus den physikalischen Konstanten einwandfrei ergeben.

Der Verlauf dieser magnesium-organischen Synthese läßt

---

[1]) B. 47, 49 und 1843 (1914). [2]) A. 415, 248 (1917).

[3]) Während wir vergeblich versuchten, aus dem Acetal des Benzophenons zu dem Triphenyl-carbinol-methyläther auf diesem Wege zu gelangen.

Digitized by Google

wohl nur eine Deutung zu. Bildete sich primär der erwartete Äther X, so darf angenommen werden, daß eine sekundäre Umwandlung unter Wanderung des Methoxyls nach den Erfahrungen bei den synthetischen Versuchen von K. H. Meyer ebenfalls zu dem Äther IV geführt hätte.

$$(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH:CH.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2.C:CH.CH.(OCH_3).C_6H_5.$$

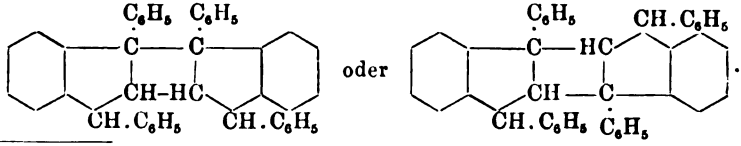
Demnach handelt es sich zweifellos um ein neues Beispiel einer anormalen Substitution, die in ihrem Typus vollkommen den bisher bekannten Fällen bei dem wechselseitigen Austausch von Hydroxyl bzw. Methoxyl gegen Chlor, entspricht[1]):

$$R.CH(OH).CH:CH.R_1 \rightleftarrows R.CH:CH.CH(Cl).R_1,$$
$$R.C(OCH_3)_2.CH:CH.R \xrightarrow{MgRX} R.C(OCH_3):CH.CH.R.R.$$

Sie ist bisher nicht beobachtet worden, weil die Reaktion von Tschitschibabin auf ungesättigte Acetale bis jetzt nicht angewandt wurde, und soll auf ihre Ausdehnungsfähigkeit gelegentlich untersucht werden, soweit die beschränkte Zugänglichkeit der Acetale es gestattet.

Die Konstitution des dimeren Triphenyl-allens.

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs hat in dem Augenblick für uns Interesse gewonnen, als wir seine Entstehung unter Entfärbung der Schwefeldioxydlösung des Chlorids beobachteten, da Straus und Dützmann ähnlichen Erscheinungen bei Leitfähigkeitsmessungen in diesem Lösungsmittel begegneten und die Aufklärung des chemischen Vorgangs noch aussteht.[2]) Mit dieser Konstitutionsfrage haben sich kürzlich K. Ziegler, H. Grabbe und F. Ulrich[3]) beschäftigt und für den Kohlenwasserstoff die Formel eines Tetraphenyl-truxans angenommen:



[1]) Wir haben zu größerer Sicherheit es für geboten gehalten, die Konstitution des Ausgangsacetals wie in ähnlichen Fällen noch besonders sicherzustellen, haben es zu dem noch unbekannten Acetal des Benzylacetophenons hydriert und daraus mit Säuren dieses gesättigte Keton selbst erhalten.

[2]) J. pr. 103, 8 (1921). Sie soll daraufhin in Angriff genommen werden.

[3]) A. a. O.

Digitized by Google

Die einzige experimentelle Grundlage, die sie dafür angeben, ist neben dem Molekulargewicht die Bildung von 1,3-Diphenylhydrinden bei der Reduktion mit Jodwasserstoff-Phosphor. Abgesehen von der Vorsicht, mit der Schlüsse aus den Ergebnissen dieses Reduktionsverfahrens überhaupt bewertet werden sollten, fehlen vor allem Angaben über die Ausbeute, mit der das Indenderivat entsteht.

Der Kohlenwasserstoff läßt sich nun mit Chromsäure in Eisessig außerordentlich leicht und glatt oxydieren[1]); das Verfahren erscheint unbedenklich, da er durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt wird. Es entstehen überwiegend neutrale Produkte, und zwar können neben 20 Proc. Harz 30 Proc. des oxydierten Materials in Form von *1,2-Dibenzoyl-benzol* und 25—30 Proc. an *Benzophenon* isoliert werden. Daneben entsteht Benzoesäure neben einer zweiten, von uns nicht näher aufgeklärten Säure, die dadurch ausgezeichnet ist, daß sie mit Schwefelsäure in der Kälte, offenbar unter erneutem Ringschluß, einen prachtvoll scharlachroten Körper entstehen läßt. Diese Oxydationsprodukte entstehen mit derart gleichmäßiger Ausbeute, daß sie auch quantitativ bewertet werden dürfen. Entscheidend scheint uns das Auftreten von Benzophenon in dieser Menge, da es mit den von K. Ziegler vorgeschlagenen Formeln nicht zu vereinbaren ist; wir haben uns zudem nochmals besonders davon überzeugt, daß es nicht durch Weiteroxydation aus Dibenzoyl-benzol entstanden sein kann. Demnach muß das eine der beiden in die Polymerisation eingegangenen Moleküle noch mit teilweise offener Kette vorliegen, und nur das zweite hat sich zu einem o-disubstituierten Benzol, zweifellos in Form eines Indenringes, umgeformt, der die Quelle des o-Dibenzoyl-benzols bildet.[2])

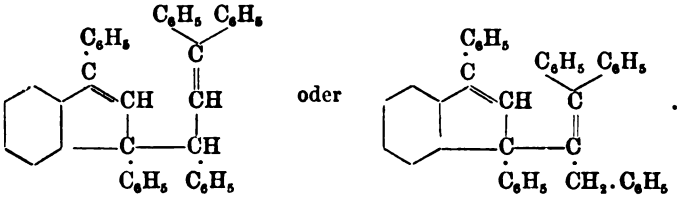
Wir halten nur die folgenden beiden Formeln für möglich, zwischen denen vorerst nicht entschieden werden kann, und die in der Art der Verknüpfung der beiden Moleküle nicht prinzipiell verschieden sind.

---

[1]) Die Versuche waren im wesentlichen abgeschlossen, ehe die Arbeit von Ziegler und seinen Mitarbeitern erschien.

[2]) Über die Bildung von Dibenzoyl-benzol bei der Oxydation von 1,3-Diphenyl-indenderivaten vgl. besonders P. Kohler, Am. 40, 217 (1908).

Digitized by Google

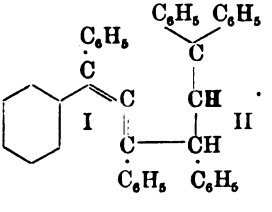


Der Kohlenwasserstoff wäre danach in dem ersten Fall als ein 1,3-Diphenyl-1-triphenylallyl-inden anzusprechen.[1])

Die Beziehung der Formeln zu den isolierten Oxydationsprodukten ist ohne weiteres ersichtlich; sie verlangen theoretisch pro Gramm: 0,34 g Benzophenon und 0,53 g Dibenzoyl-benzol. Isoliert wurden mit recht geringen Schwankungen 0,3 g reines Benzophenon und 0,28 g o-Dibenzoyl-benzol. Die Menge des Diketons steht also hinter der Theorie zurück, es ist aber zu berücksichtigen, daß wir das Oxydationsmittel nur für 5 Atome Sauerstoff berechneten, daß etwa 20 Proc. Harz entsteht und daß aus den Säuren bei erneuter Oxydation wieder Dibenzoyl-benzol entstand, die erwähnte Begleiterin der Benzoesäure also offenbar Zwischenprodukt auf dem Wege zu dem Diketon ist.

Die Absprengung der Seitenkette aus dem Inden bei der Bildung des Dibenzoyl-benzols findet zahlreiche Analogien in den erwähnten Arbeiten von Kohler; daß sie hier so besonders leicht erfolgt, dürfte damit zusammenhängen, daß beide Formeln bei dem weiteren Abbau der Seitenkette Bildung von β-Ketosäuren bzw. β-Diketonen als Zwischenprodukten erwarten lassen.

Die Formel gibt auch für den Verlauf der Polymerisation eine recht befriedigende Erklärung, wenn man die erste Stufe in einer Zusammenlagerung beider Moleküle in der folgenden Form sieht:

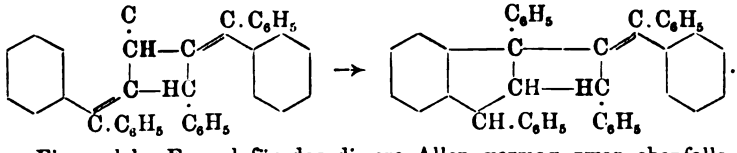


[1]) Es wird damit auch verständlich, weshalb 1,3-Diphenyl-inden sich nicht zu dem dimeren Allen polymerisieren läßt. Vgl. K. Ziegler und Mitarbeiter, a. a. O.

Digitized by Google

Für Molekül II fehlt jeder Antrieb zu weiterer Umwandlung; Molekül I ist dagegen Allen und zwar jetzt ein tetraalkylsubstituiertes geblieben, von dem in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Tetraphenyl-allens[1]) spielend Umlagerung in ein Indenderivat zu erwarten ist. Dabei ist im Prinzip diese Ringschließung die gleiche Reaktion, welche auch zu der ersten Aneinanderlagerung der beiden Moleküle treibt, d. h. Tri- und Tetraphenyl-allen unterscheiden sich nur darin, daß der gleiche Vorgang sich einmal intermolekular, im anderen Fall intramolekular abspielt, und zu einer Stabilisierung führt. Den leichten Übergang des Tetraphenyl-allens in Triphenylinden haben wir übrigens auch unter ganz ähnlichen Bedingungen beobachtet, als wir seine gefärbte Lösung in Schwefeldioxyd (s. weiter unten) verdampften und ihn in umgelagerter Form zurückerhielten.

Vierringbildung als erste Stufe der Polymerisation, wie sie K. Ziegler annimmt, wäre nur dann mit den Ergebnissen der Oxydation in Einklang zu bringen, wenn sie nur *halbseitig* von einem Ringschluß zum *Hydr*indenderivat gefolgt ist.



Eine solche Formel für das dimere Allen vermag zwar ebenfalls die Entstehung von Benzophenon zu erklären, es ist aber nicht anzunehmen, daß der weitere Abbau derart leicht erfolgt. Zudem scheint uns eine freiwillige Bildung des Hydrindenringes aus diesem Cyclobutanderivat, die außerdem noch die Verschiebung eines Wasserstoffatoms voraussetzt[2]), überhaupt schwer einzusehen, und wenn sie möglich ist, sollte sie bei dem symmetrischen Bau des Zwischenprodukts beidseitig wohl erfolgen, also zu der Truxanformel von Ziegler führen.

Das dimere Triphenylallen wird von konz. Schwefelsäure nur äußerst langsam gelöst, bildet aber in gelinder Wärme eine stark halochrome Lösung. Die Lösung in Schwefeldioxyd ist praktisch farblos, während Tetraphenylallen mit intensiv weinroter, in der Aufsicht dunkler Farbe aufgenommen wird und aller Voraussicht nach demnach den Strom leiten wird. Es soll bei Gelegenheit daraufhin geprüft werden.

[1]) B. 39, 1027 (1906).

[2]) In der Formel fett gedruckt.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

1,1,3-Triphenyl-3-chlor-propen-2 (III).

Zu der wie üblich bereiteten und wieder erkalteten Lösung aus 6 g Magnesium, 30 g Brombenzol und 200 ccm Äther läßt man 30 g 1,3-Diphenyl-1,3-dichlor-propen-2[1]) (anormales Ketochlorid des Benzalacetophenons) (I) in 150 ccm Äther rasch zufließen. Die heftige Umsetzung bringt den Äther zum Sieden und wird durch halbstündiges Erwärmen zu Ende geführt.

Nach der üblichen Zersetzung mit eiskalter Chlorammoniumlösung krystallisiert das neue Chlorid aus der stark konzentrierten, getrockneten, goldgelben Ätherlösung beim Einkühlen in unregelmäßig ausgebildeten, farblosen Täfelchen und ist nach dem Waschen mit gekühltem, leicht flüchtigem Petroläther bereits recht rein. Ausbeute: 80—85 Proc. des angewandten Chlorids.

Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Methyl- und Äthylalkohol; zur Reinigung krystallisiert man aus Petroläther (Siedep. 30—50°). Schmelzp. 84,5—85,5°.

0,1294 g Subst.: 0,3928 g CO_2, 0,0647 g H_2O. — 0,1187 g Subst.: 0,0571 g AgCl. — 0,2379 g Subst. in 15 g Benzol: 0,288° Depression.

$C_{21}H_{17}Cl$	Ber. C 82,73	H 5,63	Cl 11,64	M.-G. 305
	Gef. „ 82,81	„ 5,59	„ 11,90	„ 275,5.

Konz. Schwefelsäure bleibt, wenn man sie über feingepulvertes Chlorid gießt, zunächst farblos, erst allmählich tritt bei längerem Stehen zunehmende Gelbfärbung ein; erwärmt man jedoch gelinde, so erhält man rasch unter Salzsäureentwicklung eine citronen- bis goldgelbe, beim Ablauf stärker tingierende Lösung, wie die des Sulfats aus Triphenyl-allylchlorid und seinen Abkömmlingen[2]); der Angriff des Chlorids erfolgt aber sehr langsam, so daß bei genügender Erwärmung der größte Teil zu einem in der Säure noch ungelösten Öl schmilzt und beim Erkalten unverändert krystallisiert. Die gelbe Lösung entsteht momentan, wenn das vorher in Äther gelöste Chlorid zu der Säure gegeben wird; ob hierbei nur die unvermeidliche gelinde Temperaturerhöhung mitwirkt, oder der raschere Angriff der Säure durch andere Ursachen bedingt ist, muß dahingestellt bleiben. *Flüssiges Schwefeldioxyd* löst *farblos* und hinterläßt auch nach einstündigem Stehen das Chlorid unverändert (Mischprobe).

Die ätherische Mutterlauge des rohen Chlorids enthält ein Öl, das beim Stehen unter Methylalkohol großenteils krystallisiert, und im wesentlichen noch aus dem Chlorid besteht. Es ist verunreinigt mit Diphenyl und geringen Mengen eines hochschmelzenden Körpers (Schmelzpunkt 152—154° unter Zers.), der mit 1,3,4,6-Tetra-phenyl-1,6-dichlor-

[1]) Staudinger, B. 42, 3975 (1909). [2]) Siehe S. 107.

Digitized by Google

hexadien-1,5 identisch zu sein scheint. (Über seine Entstehung s. den theoret. Teil.)

Für diese und andere Umsetzungen des 1,3-Diphenyl-1,3-dichlorpropens[1]) kann statt des reinen krystallisierten Chlorids, das in guter Ausbeute nur mit Oxalylchlorid erhalten wird, auch unmittelbar das ölige Rohprodukt Verwendung finden, wie es auf folgende Weise bei der Chlorierung von Benzalacetophenon mit *Phosphorpentachlorid* entsteht.[2])

In die heiße Lösung von 50 g Keton in 250 ccm Benzol werden 49 g Pentachlorid in Portionen so rasch eingetragen, als es das heftige Aufsieden gestattet. Man kocht noch 2 Stunden, destilliert die Hälfte des Lösungsmittels ab, gießt die braungelbe Lösung auf Eis, schüttelt zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids wiederholt mit Wasser, dann mit gekühlter gesättigter Bicarbonatlösung, trocknet kurz über Chlorcalcium und sättigt über reichlicher Menge frischen Trockenmittels mit getrocknetem Chlorwasserstoff. Nach 12 stündigem Stehen saugt man den überschüssigen gelösten Chlorwasserstoff an der Pumpe ab, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß nnd bringt im Vakuum zur Trockne. Braunes Öl in fast theoretischer Ausbeute. Steht Impfsubstanz zur Verfügung, so läßt sich durch Einkühlen mit Petroläther krystallisiertes Chlorid isolieren, erhebliche Anteile werden aber durch geringe Mengen von Verunreinigungen, die sich weder mit Lösungsmitteln, noch durch Destillation abtrennen lassen, bei Zimmertemperatur ölig gehalten. 113 g des öligen Rohchlorids gaben bei der Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid 95 g Triphenyl-chlorpropen.

Isomere 1,1,3-Triphenyl-methoxy-propene (IV).

Die geringe Umsetzungsgeschwindigkeit des Triphenylchlor-propens (III) erhellt aus den folgenden Versuchen, für welche das Chlorid jeweils mit 20 ccm Natrium-methylatlösung der angegebenen Konzentration an met. Natrium unter Rückfluß gekocht wurde (Zugabe entsprechend konz. Methylatlösung zur siedenden Lösung des Chlorids in reinem Methylalkohol).

Substanz	Zeit	Natrium	Gefunden		Ber.
			AgCl	Chlor	Chlor
g	Stunden	%	g	%	%
0,2034	1	1	0,0067	0,82	
0,2019	1	$2^1/_2$	0,0376	4,61	
0,2069	4	$2^1/_2$	0,0804	9,61	11,64
0,2047	8	$2^1/_2$	0,0899	10,87	
0,2065	6	5	0,0966	11,58	

[1]) Siehe z. B. die Darstellung des Benzal-acetophenonacetals in dieser Arbeit.

[2]) Vgl. hierzu A. 374, 141 (1910).

Digitized by Google

Für die präparative Darstellung gibt man zu der Lösung von 20 g Chlorid in 200 ccm heißem Methylalkohol 200 ccm 10-proc. Methylatlösung, kocht 6 Stunden, fällt mit Wasser und isoliert mit Äther, der über Kaliumcarbonat zu trocknen ist.

a) Hochschmelzende Form (3-Methoxy-en-1 = 1,3,3-Triphenyl-allyl-1-methyläther).[1])

Sie krystallisiert mit 50—60 Proc. Ausbeute aus der stark konz. gelben ätherischen Lösung in radial angeordneten, undurchsichtigen, schneeweißen Nädelchen und ist nach dem Waschen mit stark gekühltem Äther praktisch rein. Seidenglänzende, weiche Nädelchen aus Methylalkohol. Schmelzpunkt 99—100°.[1]).

0,1040 g Subst.: 0,3349 g CO_2, 0,0648 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O$	Ber. C 87,95	H 6,72
	Gef. „ 87,85	„ 6,97.

Die in Äther gelöst gebliebenen Anteile geben einen gelblichen, krystallinen Rückstand, der mit gekühltem Methylalkohol zur Entfernung öliger Anteile angerieben wird; er schmilzt unscharf (65—80°) und besteht aus einem Gemenge der beiden isomeren Formen (7—8 g). Über ihre Trennung und über die Verarbeitung auf reinen hochschmelzenden Äther s. unter b.

Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung (1-Methoxyphenyl-essigsäure, Benzophenon, Benzoesäure-methylester).

Die Durchführung erfolgte nach früher[2]) gegebener Vorschrift, auf die verwiesen wird. Verwendet: 4,8 g (= 4 O) Permanganat in 370 ccm Aceton auf 3 g Methyläther. $t = 22°$. Der Angriff erfolgte sehr träge; das nach 4-tägigem Stehen noch vorhandene Permanganat wurde durch Zugabe von Manganosulfatlösung zerstört. Nachträglich wurde leichte Unbeständigkeit des verwendeten Acetons festgestellt. Die *neutralen Oxydationsprodukte* (2,5 g) rochen intensiv nach Benzoesäuremethylester. Beim Anreiben mit Methylalkohol blieben 1,9 g unangegriffener Methyläther ungelöst. Schmelzpunkt 96—97½°, Mischprobe. Das in Lösung gegangene, von starkem Estergeruch, etwa 0,7 g, wurde 2 Stunden mit methylalkoholischem Kali gekocht und in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Letztere wurden, zur Abtrennung geringer Mengen gelben Öls, mit Dampf destilliert; das übergehende war reines Benzophenon (0,35 g). Schmelzp. 46—48½° Mischprobe. Die Säure war Benzoesäure. 0,1 g, Schmelzp. (roh) 114—115°.

[1]) Der Äther ist identisch mit der von Ziegler, Grabbe und Ulrich erhaltenen Verbindung. Schmelzp. 97—98°. A. a. O., S. 1987.

[2]) A. 393, 287 (1912).

Digitized by Google

Mischprobe 119—120°. An *sauren Oxydationsprodukten* wurden 0,3 g von zunächst ganz unscharfem Schmelzpunkt (60—105°) isoliert und daraus etwa 0,1 g eines schwer löslichen Natriumsalzes gewonnen, das bei der Zersetzung eine zunächst ölige, beim Impfen sofort krystallisierende Säure gab. Schmelzp. 69½—71½°. Mischprobe mit 1-Methoxyphenyl-essigsäure 70½—72°. Die leichter löslichen Anteile des Natriumsalzes lieferten Benzoesäure. 0,15 g. Schmelzp. (des Rohprodukts) 117½—119½°. Mischprobe.

Halochromieerscheinungen: *Flüssiges Schwefeldioxyd*, über dem Äther kondensiert, löst ihn mit intensiv goldgelber Farbe, und rosa-Dichroismus, der besonders gut beim Ablauf zu beobachten ist. Im Verlauf von 20 bis 30 Minuten ist in Kältemischung unter Abscheidung farbloser Krystalle die Farbe zu einem lichten Gelb ohne Dichroismus verblaßt. Der Umschlag ist ziemlich scharf. Der Rückstand besteht aus fast reinem dimeren Triphenyl-allen. Schmelzp. 198—206°. Mischprobe 209—210°. (Reines Triphenyl-allen löst sich schwach lichtgelb und braucht etwa die doppelte Menge Schwefeldioxyd zur Lösung.) Mit *konz. Schwefelsäure* entsteht momentan eine orangegelbe Lösung mit deutlichem, bläulichrotem Dichroismus beim Ablauf, der aber in wenigen Augenblicken verschwindet; kurz nachher ist die Lösung rein goldgelb (stark verdünnt: citronengelb) geworden, tingiert stark und hält sich so unverändert (dimeres Triphenyl-allen geht in der Kälte nur sehr langsam in Lösung und färbt nach 24stündigem Stehen schwach orangegelb. Ganz kurzes Erwärmen im Wasserbad genügt, um es intensiv orangegelb zu lösen, rotstichiger und schwächer beim Ablauf tingierend wie die Lösung des Methyläthers. Bei kurzem Erwärmen wird auch die letztere rotstichiger, anscheinend aber nicht identisch mit der des Allens).

Überchlorsäure gibt, auch noch bei starker Verdünnung mit Eisessig, tiefrote Lösungen eines Perchlorats, die sich fast momentan über verschiedene, manchmal rein violette Zwischennuancen unter Bildung von dimerem Triphenyl-allen entfärben. Bei genügender Konzentration krystallisiert der Kohlenwasserstoff direkt aus. Schmelzp. (ohne weitere Reinigung) 205—210°. Mischprobe. Über die Verwertung zur Darstellung in größerem Maßstabe s. später.

Überschüssiges *Zinntetrachlorid* trübt die Benzollösung, die sich dabei intensiv rotgelb, mit blaurotem Ablauf, anfärbt; in wenigen Augenblicken erfolgt Klärung und Entfärbung. Zu-

Digitized by Google

weilen bleiben ganz lichte violette oder grünliche Tönungen längere Zeit bestehen. (Triphenyl-allen gibt keine charakteristische Färbung.)

b) Niedrig schmelzende (stereoisomere?) Form.

Ihre Reindarstellung aus dem Gemenge, wie es aus der Mutterlauge der hochschmelzenden Form erhalten wird (s. unter a), war außerordentlich mühsam, da beide Formen ungefähr gleiche Löslichkeit zu besitzen scheinen. Wir schätzen ihren Anteil am Reaktionsprodukt auf vielleicht 15 Proc.

Sie verriet sich durch das Auftreten derber, klarer, säulenförmiger, zu Drusen vereinigter, harter Krystalle unter den undurchsichtigen Nadeln der Form a bei Krystallisation aus Methylalkohol oder Petroläther (Siedepunkt 70—80°). Da in beiden Lösungsmitteln die Krystalle leicht durcheinanderwachsen und selten Auslese gestatten, vermögen wir keinen sicheren Weg zur Abtrennung anzugeben und müssen auf fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol, rechtzeitiges Unterbrechen solcher Krystallisationen, eventuell nach Animpfen mit ausgelesenen einheitlichen Kryställchen, verweisen. Störend wirkt der niedrige Schmelzpunkt der Gemische bei bestimmtem Mischungsverhältnis, da er Neigung zum öligen Abscheiden bedingt.

Glitzernde Nädelchen aus Methylalkohol. Schmelzp. $78^1/_2$ bis 79^0 *scharf*. Gemische mit dem hochschmelzenden Isomeren und mit dem fast gleich schmelzenden 1,3,3-Triphenyl-allylalkohol (Schmelzp. 77—78°)[1]) zeigen starke Depression des Schmelzpunkts.

0,1117 g Subst.: 0,3600 g CO_2 und 0,0641 g H_2O. — 3,952 mg Subst.: 2,66 mg AgJ.

$C_{22}H_{20}O$	Ber. C 87,95	H 6,72	OCH_3 10,33
	Gef. „ 87,92	„ 6,42	„ 8,89.

Eine *Umlagerung in das hochschmelzende Isomere* erfolgte, als eine in heißem Methylalkohol gelöste Probe mit einer Spur konz. Schwefelsäure, die vorher in Methylalkohol gelöst war, versetzt wurde. Beim Erkalten krystallisierten weiße Nädelchen vom Schmelzp. $95^1/_2$—$98^1/_2{}^0$. Mischprobe $97^1/_2$—$98^1/_2{}^0$. Will man daher nur den hochschmelzenden Methyläther erhalten, so

[1]) Ziegler, Grabbe und Ulrich, a. a. O., S. 1986. Für Überlassung eines Vergleichspräparats sind wir Herrn K. Ziegler zu Dank verpflichtet. Über die Gleichheit der procentischen Zusammensetzung von Carbinol und Methyläther vgl. S. 114.

Digitized by Google

krystallisiert man das gesamte Gemenge aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in dieser Weise um.[1])

Das *Verhalten gegen konz. Schwefelsäure* und *Schwefeldioxyd* ist genau das des Isomeren, nur tritt im letzteren Fall die Entfärbung stets deutlich etwas langsamer ein. Schmelzpunkt des dabei gebildeten dimeren Triphenyl-allens 204—209°. Mischprobe.

Bei der Einwirkung von Salzsäure (s. den folgenden Abschnitt) entstand ein niedriger schmelzendes Produkt (65—70° unter Gasentwicklung), es standen jedoch nur 0,2 g für einen einmaligen Versuch zur Verfügung.

1,1,3-Triphenyl-3-chlor-propen-1 (VII) (*1,3,3-Triphenyl-allyl-chlorid*).

Wir leiteten trocknen Chlorwasserstoff in die mit Chlorcalcium versetzte Lösung von 2 g des hochschmelzenden Methyläthers (IV) in 50 ccm Benzol, die sich dabei leicht blau oder grün färbte, saugten nach etwa 2 Stunden den überschüssigen Chlorwasserstoff ab, filtrierten und brachten im Vakuum zur Trockne. Das unter Petroläther rasch erstarrende, zuweilen schwach bläulich gefärbte Chlorid wird bei Tageslichtausschluß mit wenigen Tropfen kalten Benzols verflüssigt, mit Petroläther (Siedep. 30—40°) versetzt, zur Entfärbung kurz mit Tierkohle geschüttelt und krystallisiert in Kältemischung rasch in glasklaren, zu Warzen vereinigten Tafeln. Schmelzp. 93—94½° unter Gasentwicklung.

Rasch wiedererstarrte Schmelzen verflüssigen sich z. T. wieder zwischen 90 u. 100°, es liegt also kein eigentlicher Zersetzungspunkt vor; erhitzt man dagegen an der Pumpe bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 100°, so resultiert dimeres Triphenyl-allen. Schmelzp. (aus Eisessig) 209—210°.

0,1058 g Subst.: 0,3210 g CO_2, 0,0531 g H_2O. — 0,1250 g Subst.: 0,0591 g AgCl.

$C_{21}H_{17}Cl$	Ber. C 82,73	H 5,63	Cl 11,64
	Gef. „ 82,77	„ 5,61	„ 11,70.

Zur Halogenbestimmung blieb das mit etwas Äther verflüssigte Chlorid mit 12 ccm Methylalkohol eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Die organische Substanz bestand aus reinem hochschmelzenden *Methyläther*.

[1]) Vielleicht wird es sich in diesem Fall empfehlen, überhaupt auf die vorherige Isolierung der Hauptmenge des hochschmelzenden Äthers zu verzichten nnd die gesamten Reaktionsprodukte, wie sie als Rückstand aus der ätherischen Lösung bleiben, in dieser Weise zu behandeln. Dahingehende Versuche sind von uns noch nicht ausgeführt worden.

Digitized by Google

Schmelzp. 98—99°. Der Versuch ergibt gleichzeitig die große Reaktionsfähigkeit des Chlorids im Vergleich mit 1,1,3-Triphenyl-3-chlorpropen (III).

Die Empfindlichkeit des Chlorids scheint uns größer, wie es die Angaben von K. Ziegler und seinen Mitarbeitern[1]) erwarten lassen, und von schwer kontrollierbaren Einflüssen abzuhängen. Beim Einhalten der oben gegebenen Bedingungen hielten sich die Präparate, besonders als Rohprodukt, mehrere Wochen im Exsiccator unverändert. Erwärmt man beim Umkrystallisieren oder arbeitet im hellen Licht, so treten in den zunächst glasklaren Krystallen rote Pünktchen auf, von denen aus sich der ganze Krystall rot, schließlich grün färbt; er war dann in dimeres Triphenylallen übergegangen. Zuweilen war ohne sichtlichen Grund bereits das Rohprodukt z. T. in den Kohlenwasserstoff übergegangen; stets beobachteten wir das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Benzollösung des Methyläthers in der Kälte. Das von K. Ziegler angegebene Verfahren für die Darstellung des Chlorids dürfte dem unsrigen besonders für die Verarbeitung größerer Mengen vorzuziehen sein, da das Chlorid nach der Umsetzung unmittelbar auskrystallisiert.

Die *Halochromieerscheinungen* mit *konz. Schwefelsäure*, *Überchlorsäure* und *Zinntetrachlorid* gleichen, mit Ausnahme natürlich der Salzsäureabspaltung in den ersten beiden Fällen, denen des Methyläthers; vollkommen identisch ist auch Aussehen und Verhalten der *Schwefeldioxyd*lösung. Mit *Quecksilberchlorid* in Äther entsteht nur eine minimale bläuliche Tönung der Lösung; auch ungelöstes Salz wird nicht angefärbt. Der Rückstand beim Abdunsten ist intensiv gelbrot mit blaurotem Dichroismus, entfärbt sich aber sehr rasch; ebenso entsteht auf Petroläther-zusatz vorübergehend eine bläulichrote Fällung. *Acetonitril* und *Benzylcyanid* lösen farblos.

Das zugehörige Carbinol, der 1,3,3-Triphenyl-allylalkohol, ist inzwischen von K. Ziegler und Mitarbeitern auf anderem Wege krystallisiert erhalten worden. Wir erhielten es aus dem Chlorid in Äther mit Silberhydroxyd-Kieselgur[2]) nur als Öl, das mit Methylalkohol und einer Spur Salzsäure glatt in den Methyläther überging (Schmelzp. 96° Mischprobe) und mit Salzsäure in Benzol das Chlorid zurückbildete (Schmelzp. 92—94°, Mischprobe). Wichtig ist, daß es sich ebenfalls in Schwefeldioxyd gelb mit rotem Dichroismus löst und daß sich die Lösung unter Bildung von Triphenyl-allen (Schmelzp. 198—206°, Mischprobe) entfärbte. Wir haben dieses Verhalten auch an dem krystalli-

[1]) a. a. O. S. 1987.
[2]) B. **40**, 2698 (1907).

Digitized by Google

sierten, uns von Herrn Ziegler überlassenen Präparat bestätigen können.

Übergang in 1,1,3,3-Tetraphenyl-propen (IX)[1]: 2 g rohes Chlorid wurden nach den Angaben für die Darstellung des Triphenyl-chlor-propens (III) mit Phenylmagnesiumbromid (aus 0,3 g Metall und 1,2 g Brombenzol) umgesetzt. Das halogenfreie, kaum ölige Reaktionsprodukt schmolz zunächst etwas unscharf und mußte durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol von geringen Mengen beigemengten dimeren Triphenyl-allens und einer andern schwerer löslichen gelben Verunreinigung befreit werden. Farblose Krystallflitter. Schmelzp. 125—127°. Konz. Schwefelsäure löste citronengelb.

0,1482 g Subst.: 0,5060 g CO_2, 0,0841 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber. C 93,59	H 6,41
	Gef. „ 93,15	„ 6,35.

Oxydation des dimeren Triphenyl-allens.

Der verwendete Kohlenwasserstoff war aus dem Gemenge der isomeren Methyläther (s. oben) dargestellt worden, indem 20 g in 200 ccm Eisessig mit 70 ccm konz. Überchlorsäure versetzt wurden; das nach dem rasch eingetretenen Farbumschlag mit Wasser gefällte Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Kohlenwasserstoffs wurde zunächst 1 g in 125 ccm gereinigtem heißem Eisessig gelöst und mit 1,3 g Chromsäureanhydrid (ber. für 5 Atome O) in 25 ccm Eisessig versetzt; die Reduktion war fast momentan beendet. In der grünen Lösung wurden nun erneut jeweils 1 g gelöst, mit frischer Chromsäure oxydiert und so im ganzen 5 g in einem Ansatz verarbeitet. Saure und neutrale Anteile schieden wir unter Verwendung von *viel* Äther wie üblich mit Soda.

Die *Säuren*, mit Äther isoliert und von flüchtigem im Vakuum befreit (konstant etwa 20 Proc. des oxydierten Materials bei wiederholten Operationen) bestanden aus einer schwach öligen gelblichen, unscharf schmelzenden Krystallmasse, von der $^2/_3$ mit Dampf übergingen und dem Destillat mit Äther wieder entzogen wurden. Schmelzpunkt (auf Ton abgepreßt): 114—120½°. Mischprobe mit *Benzoesäure*: 118½—121½°. Eine glatte Trennung des rohen Säuregemischs erreicht man, wenn man es in der 10—15fachen Menge konz. Schwefelsäure in der Kälte löst. Beim Verdünnen mit Eis fällt aus der leuchtend gelben Lösung ein prachtvoll scharlachroter Körper, dessen tiefroter ätherischer Lösung Soda jetzt Benzoesäure entzieht. Schmelzpunkt (ungereinigt): 116—120°. Er selbst (30% der rohen Säuren) krystallisiert aus Methylalkohol in pracht-

[1]) B. **39**, 1033. Schmelzp. 127—128°.

Digitized by Google

vollen, chromsäureähnlichen Nädelchen und wird von Schwefelsäure wieder mit gelber Farbe gelöst. Schmelzp. 177—178°.

3,838 mg Subst.: 11,82 mg CO_2, 1,58 mg H_2O.

$C_{21}H_{14}O_2$	Ber. C 84,53	H 4,73
$C_{22}H_{16}O_2$	„ „ 83,58	„ 4,51
	Gef. „ 83,99	„ 4,61.

Der stark konz. *Neutraläther* schied zunächst 1,4 g des darin schwerlöslichen 1,2-Dibenzoyl-benzols ab (Schmelzpunkt des Rohproduktes 140 bis 144°, Sintern ab 135°), das aus der 15fachen Menge Methylalkohol in glänzenden, federartig verwachsenen tafligen Kryställchen anschoß. Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren 146,5—147,5°. Konz. Schwefelsäure löste mit schwach citronengelber, rauchende mit leuchtend fuchsinroter Farbe.[1])

3,994 mg Subst.: 12,270 mg CO_2, 1,84 mg H_2O. — 0,1982 g Subst. in 15 g Benzol: Depression 0,242°.

$C_{20}H_{14}O_2$	Ber. C 83,91	H 4,89	M 286
	Gef. „ 83,81	„ 5,15	„ 278,5.

0,8 g des Diketons in 25 ccm heißem Eisessig wurden nach der Oxydation mit 1 g Chromsäure in der Wärme aus der äußerlich unveränderten Lösung so gut wie quantitativ wiedergewonnenen Schmelzp. 145—147½°.

Die in dem Neutraläther gelöst gebliebenen, schwach nach Benzaldehyd riechenden Anteile wurden mit Dampf destilliert; das flüchtige (1,2 g) war reines Benzophenon. (Schmelzp. 47—48½°, Mischprobe), der Rückstand (1 g), ein braunes, zu einem spröden Harz erstarrendes Öl, das nicht krystallisierte. Über die Ausbeuten vgl. oben S. 102.

1,1,5-Triphenyl-3-chlor-pentadien-2,4. (V)

20 g 1,5-Diphenyl-1,3-dichlor-pentadien[2]) (anormales Ketochlorid des Dibenzalacetons) II wurden nach der für die Darstellung des Triphenyl-chlor-propens in dieser Arbeit gegebenen Vorschrift mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Die Reaktion verläuft anscheinend viel weniger glatt. Der zunächst ölige Rückstand des stark tingierenden goldgelben Äthers[3]) wird bei längerem Stehen unter Methylalkohol, der ölige Anteile löst, fest. Seine mit Tierkohle gekochte Lösung in Petroläther (Siedep. 30—40°) setzte beim freiwilligen Verdunsten allmählich

---

[1]) A. ch. [8] **23**, 375 (1911).

[2]) B. **39**, 2988 (1906).

[3]) Ähnlich gefärbte Lösungen entstehen bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber auf das Chlorid; die Reaktion besteht hierbei in einer Herausnahme von Halogen. Vgl. A. Dützmann, Diss. Straßburg i. E. 1913. S. 59. Straus.

Digitized by Google

11,3 g in schönen Krystallen ab, von denen jeweils abgegossen wurde; der Rest war ein gelbbraunes, nicht krystallisierendes Öl. So vorgereinigt, ließ sich das Chlorid aus Petroläther umkrystallisieren, kommt aber langsam heraus. Weiße derbe Nadeln. Schmelzp. 72—73°.

0,1078 g Subst.: 0,3293 g CO_2, 0,0558 g H_2O. — 0,1270 g Subst.: 0,0552 g AgCl. — 0,2045 g Subst. in 15 g Benzol: Depression 0,230°.

$C_{23}H_{19}Cl$	Ber. C 83,48	H 5,79	Cl 10,73	M 331
	Gef. „ 83,34	„ 5,79	„ 10,75	„ 304.

Flüssiges *Schwefeldioxyd* löst mit ganz schwach gelblicher Farbe und hinterläßt das Chlorid unverändert (Schmelzp. 72—73°, M.-Pr.), *Konz. Schwefelsäure* bleibt in der Kälte farblos, da sie das Chlorid nicht löst; beim Erwärmen auf 60—70° entsteht unter Salzsäureentwicklung eine beim Ablauf stark tingierende orangefarbene Lösung, in der unangegriffene Substanz geschmolzen, suspendiert ist, ebenso, wenn man das Chlorid in Äther gelöst zu der Säure gibt; die Benzollösung gibt diese Farbreaktion beim Schütteln mit der Säure erst in der Wärme.

Die in analoger Weise untersuchte Umsetzung mit Natriummethylatlösung erfolgt leichter, wie bei dem Propen-derivat.[1])

Substanz	Zeit	Natrium	Gefunden		Ber. Chlor
			AgCl	Chlor	
g	Stunden	%	g	%	%
0,1170	1	1	0,0163	3,45	10,78
0,1088	1	$2^1/_2$	0,0393	8,94	
0,1146	4	$2^1/_2$	0,0516	11,14	

Der durch 6stündiges Kochen von 3 g Chlorid mit 100 ccm $2^1/_2$-proc. Methylatlösung dargestellte *Methyläther* (VI) wurde nur als zähes, halogenfreies Öl erhalten, das bis jetzt nicht krystallisierte und daher nicht weiter zu reinigen war.

Konz. Schwefelsäure löste dunkelrot mit violettem Ablauf, der bald verschwand; flüssiges Schwefeldioxyd gab eine in Durchsicht und Aufsicht intensiv orangefarbene Lösung, die sich auch bei längerem Stehen nicht änderte und deren Rückstand die Schwefelsäurereaktion unverändert zeigte.

Bei der Oxydation von 2,5 g in 340 ccm Aceton mit 4,2 g (= 7 Atom O) Permanganat, die genau in der für den Triphenyl-

[1]) Vgl. S. 105.

Digitized by Google

allyl-methyläther beschriebenen Weise durchgeführt wurde, erfolgte der Angriff sehr rasch; nachgewiesen wurden: Benzophenon (0,4 g, Schmelzp. 48—49°, M.-Pr.), 1-Methoxy-phenylessigsäure (etwa 0,05 g, Schmelzpunkt etwas unscharf, 60—70°, Mischprobe) Benzoesäure (Schmelzp. 118—120°, M.-Pr.), Benzoesäure-methylester (identifiziert durch den Geruch) und unveränderter Methyläther (0,6 g, Schwefelsäurereaktion).

Versuche, aus dem Methyläther mit Salzsäure oder Phosphorpentachlorid das zugehörige Chlorid krystallisiert zu erhalten, waren bis jetzt ebenfalls erfolglos.

Über das krystallisierte sogenannte Diphenyl-styryl-carbinol.

Die Darstellung erfolgte genau nach der von K. H. Meyer und Schuster[1]) gegebenen Vorschrift mit der einzigen Ausnahme, daß das verwendete Magnesium nach Baeyer mit Jod aktiviert wurde, und entsprach in ihrem Verlauf auch hinsichtlich der Ausbeute bis ins kleinste den Angaben der beiden Autoren. Schmelzpunkt des Präparates 93—95½°. Mischprobe mit dem hochschmelzenden Triphenyl-allyl-methyläther: 94½—97°. Durch mehrfach wiederholte Krystallisation aus Methylalkohol wurde der Schmelzp. 97—99° erreicht. Spröde, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen.

0,1369 g Subst.: 0,4397 g CO_2, 0,0827 g H_2O. — 0,1859 g Subst.: 0,1710 g AgJ.

$C_{21}H_{18}O$ (Carbinol)	Ber. C 88,11	H 6,29	OCH_3	—
$C_{22}H_{20}O$ (Methyläther)	Ber. „ 87,95	„ 6,72	„	10,33
	Gef. „ 87,64	„ 6,76	„	12,16
K. H. Meyer	Gef. „ 88,19	„ 6,59	„	— .

Den Methyläther scheinen, worauf das langsame Steigen des Schmelzpunkts und geringe Sintererscheinungen (ab 95°) hindeuten, geringe Verunreinigungen (vielleicht des niedrig schmelzenden Isomeren) hartnäckig zu begleiten; ein ganz reines Produkt vom scharfen Schmelzp. 100° erhielten wir, als wir aus den Mutterlaugen gewonnene Krystallisationen erneut umlösten.

Die Halochromieerscheinungen mit konz. Schwefelsäure, Überchlorsäure und Zinntetrachlorid und das Verhalten der Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd waren bei sorgfältig angestellten Vergleichsversuchen mit denen des Triphenyl-allyl-methyläthers (s. diesen) identisch.

Mit Chlorwasserstoff entstand in Benzollösung Triphenyl-allylchlorid

---

[1]) A. a. O.

[2]) Infolge eines Fehlers in der Apparatur; die Bestimmung konnte wegen Substanzmangels nicht wiederholt werden.

Digitized by Google

(s. die Vorschrift für seine Darstellung). Schmelzpunkt (des Rohprodukts) 90—91° Zersetzung; Mischprobe 91—94°. Ebenso entstand das Chlorid, als Chlorwasserstoff auf die ätherische Lösung zur Einwirkung kam. Schmelzpunkt (roh) 91½—94°. Mischprobe.

1,1,3-Triphenyl-3-methoxy-propen-2 (XI).

Für das als Ausgangsmaterial dienende Dimethylacetal des Benzalacetophenons kann das rohe, mit Phosphorpentachlorid erhaltene Ketochlorid[1]) genau nach der von Straus und Blankenhorn[2]) gegebenen Vorschrift verarbeitet werden. Ausbeute: 50% an destilliertem (Siedepunkt$_{16}$ 189°), 33% an umkrystallisiertem Acetal.

Seine *Hydrierung zum Acetal des Benzylacetophenons* gelang leicht, als 5 g in 250 ccm Methylalkohol nach Zugabe von 5 ccm 5-proc. Natriummethylatlösung mit 5 ccm Palladiumchlorür (1,5 Proc.) und 2 ccm Gummilösung (1 Proc.) versetzt und mit Wasserstoff ohne Überdruck geschüttelt wurden.[3]) Die Aufnahme war in einer Stunde beendet. Das in üblicher Weise mit Äther isolierte Hydrierungsprodukt, ein leicht bewegliches Öl, ging konstant bei 188½—189½° über (p = 18 mm). $d_4^{22,8} = 1{,}0425$, $n_D^{22,65}$: 1,54068.

0,1452 g Subst.: 0,4245 g CO_2, 0,1000 g H_2O. — 0,3786 g Subst.: 0,6646 g AgJ.

$C_{17}H_{20}O_2$	Ber. C 79,64	H 7,87	OCH_3 24,22
	Gef. „ 79,79	„ 7,70	„ 23,20[4]).

Beständig gegen sodaalkalisches Permanganat; allerdings entfärbt auch das ungesättigte Acetal erst nach einigen Minuten. Die methylalkoholische Lösung erstarrte auf Zusatz von etwas Salzsäure zu Blättchen von Benzyl-acetophenon. Schmelzp. 71—72°. Mischprobe.

Zur Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid gibt man 20 g Benzalacetophenon-dimethylacetal in 120 ccm Äther auf einmal zu der aus 4 g Magnesium, 14 g Brombenzol und 100 ccm Äther in üblicher Weise bereiteten Lösung. Außer einer leichten grünlichen Färbung beobachtet man keine Veränderung, auch nicht bei mehrstündigem Kochen. Wird der Äther jetzt abdestilliert, so setzt in der stark konz. Lösung plötzlich eine heftige Reaktion ein, bei der die Reste des Äthers

---

[1]) Vgl. S. 104. [2]) A. **415**, 248 (1917).

[3]) Vgl. A. **439**, 294 (1924); mit Kalleschem Palladium wollte die Hydrierung unter sonst gleichen Bedingungen nicht gelingen.

[4]) Bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel erhielten wir bei diesen überaus leicht von der Säure zersetzlichen Verbindungen leicht etwas zu niedere Werte. Vgl. auch die folgende Analyse.

Digitized by Google

verdampfen.[1]) Man zersetzt mit Chlorammoniumlösung, isoliert mit Äther und destilliert $1^1/_2$ Stunden mit Wasserdampf. Das als Rückstand bleibende, in Äther über Kaliumcarbonat getrocknete goldgelbe Öl (21,5 g) lieferte bei der Destillation im Hochvakuum (0,35—0,45 mm) nach wenigen Tropfen Vorlauf eine Hauptfraktion (13,3 g), Siedep. 181—187°, neben einem dunkel goldgelben zähen Rückstand. Sie ging bei wiederholter Destillation fast restlos bei 182—$185^1/_2$° (p = 0,3 mm) als dickflüssiges, ganz schwach gelbliches und schwach grün fluorescierendes Öl über, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. $d_4^{22,5}$: 1,0823. $n_D^{25,5}$: 1,61353.

0,1336 g Subst.: 0,4304 g CO_2, 0,0797 g H_2O. — 0,2548 g Subst.: 0,1721 g AgJ.

$C_{22}H_{20}O$	Ber. C 87,95	H 6,72	OCH_3 10,33
	Gef. „ 87,88	„ 6,67	„ 8,93.

Sodaalkalisches Permanganat wird momentan entfärbt. *Konz. Schwefelsäure* färbt zunächst das Öl selbst orange an, ehe sie es langsam mit goldgelber Farbe löst. Mit *flüssigem Schwefeldioxyd* entstand eine hell citronengelbe, beständige Lösung ohne tingierenden Ablauf; ihr Rückstand krystallisierte und erwies sich als β,β-Diphenyl-propiophenon (XIII). Schmelzp. (aus Petroläther) $92^1/_2$—$94^1/_2$°. Mischprobe mit einem nach den Angaben von Vorländer und Friedberg[2]) dargestellten Präparat $93^1/_2$—$94^1/_2$°. Die Bildung des Ketons war offenbar hier auf Spuren von Feuchtigkeit zurückzuführen. Sie erfolgte glatt und so gut wie quantitativ, als die stark verdünnte Lösung des Methyläthers in Benzol mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach 2stündigem Stehen im Vakuum zur Trockne gebracht wurde. Irgendwelche Färbungen treten hierbei nicht auf. Schmelzp. des spontan krystallisierten, mit Petroläther gewaschenen Rohprodukts 90—92°, Mischprobe. Vorherige Zugabe von Chlorcalcium zu der Benzollösung beeinflußte das Ergebnis nicht. In Methylalkohol erhält man mit etwas konz. Salzsäure unscharf schmelzende Produkte, in der Hauptsache aber ebenfalls aus dem Keton bestehend.

Bei der *Oxydation*[3]) (3 g in 350 ccm Aceton und 4,8 g Permanganat = 4 Atome O) war Entfärbung erst nach 6tägigem Stehen eingetreten. Aus

---

[1]) Mit dem *Dimethylacetal des Benzophenons* trat unter sonst gleichen Bedingungen selbst dann keine Reaktion ein, als nach völliger Entfernung des Äthers der Rückstand noch auf dem Wasserbad erwärmt wurde; das Acetal wurde fast quantitativ unverändert wiedergewonnen. Schmelzp. (roh) $102^1/_2$—$106^1/_2$°, Mischprobe. Ob auf diesem Wege die Einführung von aliphatischen Resten vielleicht doch gelingt, ist nicht versucht worden.

[2]) B. **56**, 1144 (1923).

[3]) Über die Durchführung vgl. S. 106.

Digitized by Google

den neutralen Anteilen krystallisierte zunächst 0,45 g *Diphenylpropiophenon* (Schmelzp. 94—95°, Mischprobe), offenbar durch Säureeinwirkung auf unangegriffenen Methyläther entstanden und als solcher in Rechnung zu setzen; ein zweiter Tl. desselben (0,9 g) blieb als solcher im Rückstand der Wasserdampfdestillation und wurde durch Schwefelsäurereaktion und Überführung in das Keton mit Benzol-Chlorwasserstoff als *Methyläther* identifiziert. Das mit Dampf flüchtige, intensiv nach *Benzoesäuremethylester* riechende Öl lieferte bei der Verseifung 0,2 g Benzoesäure (Schmelzp. 117½—119°, Mischprobe) — der Ester muß also in nicht unerheblicher Menge vorhanden gewesen sein — und an Unverseifbarem 0,5 g *Benzophenon*. Aus den sauren Oxydationsprodukten (0,45 g) war nur *Benzoesäure* rein zu isolieren, eine sie verunreinigende Säure in zu geringer Menge entstanden. Für die Anwesenheit der höher schmelzenden Diphenyl-essigsäure fand sich kein Anhalt.

1,1,3-Triphenyl-3-methoxy-propan (XII).

a) Aus XI (S. 115): Als 2 g in 100 ccm Methylalkohol nach der für die Hydrierung des Benzalacetophenon-dimethylacetals gegebenen Vorschrift hydriert werden sollten, kam die Wasserstoffaufnahme bald zum Stillstand; dagegen ließ sich die wieder isolierte Substanz in 60 ccm Methylalkohol nach Zugabe von Kalleschem Palladium, wenn auch langsam (Dauer etwa 4 Stunden) hydrieren. Das mit Äther isolierte Produkt, ein fast farbloses, angenehm riechendes viscoses Öl, ging nach wenigen Tropfen Vorlauf konstant und ohne Rückstand bei 235° über (p = 18 mm). $d_4^{22,5}$: 1,0619. $n_D^{18,5}$: 1,58319.

0,1265 g Subst.: 0,4061 g CO_2, 0,0829 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O$	Ber. C 87,37	H 7,34
	Gef. „ 87,58	„ 7,33.

Mit konz. Schwefelsäure entsteht nach wenigen Augenblicken eine citronengelbe Lösung, die sich rasch unter Abscheidung eines zunächst harzig, dann deutlich krystallin aussehenden Körpers trübt.

b) Aus IV. 2,5 g wurden in zwei Ansätzen in jeweils 150 ccm Methylalkohol mit den für die Hydrierung des Benzalacetophenon-dimethylacetals angegebenen Zusätzen hydriert. Störend ist die Schwerlöslichkeit des Methyläthers, der zum Teil im Anfang wieder auskrystallisierte, sich im Verlauf der Hydrierung aber wieder restlos löste. Die Hydrierung erfolgte langsam (3—4 Stunden). Siedep.$_{18}$ 235° nach nur wenigen Tropfen Vorlauf und ohne Rückstand, aus der gleichen Appa-

Digitized by Google

ratur wie a) destilliert. Viscoses Öl, minimal gelblich gefärbt. $d_4^{22,5}$: 1,0614, $n_D^{18,54}$: 1,58273.

0,1264 g Subst.: 0,4053 g CO_2 0,0825 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O$	Ber. C 87,37	H 7,34
	Gef. „ 87,49	„ 7,32.

Geruch und Schwefelsäurereaktion stimmen mit Produkt a vollkommen überein; der bei letzterer sich abscheidende, dort erwähnte Körper wurde hier isoliert, schmolz aber ganz unscharf.

(Geschlossen den 11. Februar 1925.)

Digitized by Google

Das Aktivierungsproblem bei quartären Ammoniumbasen mit einer Doppelbindung am Stickstoff;

von *E. Wedekind.*

(53. Mitteilung[1]) über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Institut der ehemaligen Deutschen Universität Straßburg i. E.]

(Eingelaufen am 16. Januar 1925.)

Bekanntlich konnte bisher das Auftreten spiegelbildisomerer Verbindungen vom Typus $Na_2.b.c.d$ nicht nachgewiesen werden. Ebenso scheinen quartäre Ammoniumbasen, welche an Stelle der beiden gleichen Substituenten eine Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff enthalten, nicht aktivierbar zu sein; wenigstens ist es H. O. Jones[2]) in zahlreichen Versuchen nicht gelungen, verschiedene N-Alkylpicolinium- und -chinoliniumbasen mit Hilfe der üblichen Methoden zu spalten. Da aber negative Ergebnisse nicht allzuviel beweisen, schien es mir von Wichtigkeit zu sein, diese Frage, die für die Stereochemie des Stickstoffes noch immer Bedeutung hat, auf eine wesentlich breitere experimentelle Grundlage zu stellen, zumal m. W. inzwischen von anderer Seite keine weiteren Untersuchungen nach dieser Richtung veröffentlicht worden sind.[3])

Ich habe diese Aufgabe nun nach zwei Gesichtspunkten neu aufgegriffen: zunächst schien mir eine Variation der zu spaltenden Basen mit Doppelbindung von Wichtigkeit zu sein, dann aber auch der Methode, die dem Nachweis der event. vorhandenen Asymmetrie des Stickstoffes in Verbindungen vom Typus $N(=a).b.c.d$ dienen soll. Was den ersten Punkt betrifft, so glaubte ich von weiteren Versuchen mit quartären

[1]) Die letzten Mitteilungen vgl. B. **49**, 942 ff. (1916); **52**, 446 ff. (1918); **58**, 470 (1925).

[2]) Soc. **83**, 1415 (1903); **91**, 1821 (1907).

[3]) Die *Stickstoff-Sauerstoff*-Doppelbindung hat einen ganz anderen Charakter, wie Meisenheimer durch seine Untersuchungen über optisch-aktive Aminoxyde gezeigt hat (vgl. u. a. A. **385**, 117 ff. (1916).

Digitized by Google

Ammoniumbasen, deren *Stickstoff–Kohlenstoff*-Doppelbindung einem Ringsystem angehört (Alkylchinoliniumverbindungen u. dgl.) absehen zu können. Ich hielt es vielmehr für geboten, entsprechende Verbindungen ohne Ringbindung in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Allerdings ist die Auswahl an geeigneten quartären Salzen dieser Art, die zudem meistens einen labilen Charakter haben, nicht groß. Gewisse Aussichten schien mir aber das von C. Graebe[1]) beschriebene *Jodmethylat* des *Phenyl-imino-benzophenons* zu bieten, welches relativ hoch (202°) schmilzt, bei 100° keinen Gewichtsverlust zeigt, gegen Wasser beständig ist und erst durch Alkalien und Carbonate — wahrscheinlich über die intermediär gebildete Ammoniumbase — in Benzophenon und Methylanilin zerlegt wird. Dieses Jodid läßt sich in gewohnter Weise in das *d-Camphersulfonat* umwandeln, welches gut krystallisiert. Die aus dem beobachteten Drehungswinkel berechnete Molekulardrehung (Molgewicht des Benzophenon-phenylimidmethyl-d-camphersulfonates = 503) ergab sich zu $[M]_D = +\ 74{,}87°$; zieht man davon die Molekulardrehung des d-Camphersulfosäure-ions mit $+\ 51{,}7°$ ab, so würde für das Kation ein $[M]_D$ von $+\ 23{,}17°$ bleiben. Die Analyse des zurückgewonnenen Salzes zeigte indessen, daß nicht das erwartete normale Camphersulfonat vorlag, sondern das bisher nicht bekannte *Methylanilin-d-camphersulfonat*, für welches sich ein $[M]_D = +\ 56{,}46°$ berechnet. Beim Lösen in Wasser hatte also eine hydrolytische Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C{=}N(C_6H_5)(CH_3).SO_3.C_{10}H_{15}O + H_2O$$
$$= N(C_6H_5)(CH_3)H.H.SO_3.C_{10}H_{15}O + (C_6H_5)_2CO$$

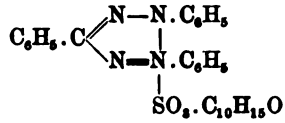
stattgefunden. Auf diesem Wege war also nichts zu erreichen, denn die relative Beständigkeit des Jodmethylates geht in dem zugehörigen Camphersulfonat verloren.

Eine weitere Variation ergab sich aus der Möglichkeit, die Kohlenstoff–Stickstoff-Doppelbindung durch eine *Stickstoff–Stickstoff-Doppelbindung* zu ersetzen, wenn wieder auf fünfwertigen Stickstoff in *Ringsystemen* zurückgegriffen wurde. Eine genügende Beständigkeit für den vorliegenden Zweck versprachen die *Tetrazoliumsalze*, insbesondere das verhältnismäßig leicht zugängliche *Triphenyl-tetrazoliumbromid*, das nach H. v. Pech-

[1]) B. **35**, 2117 (1902).

Digitized by Google

mann und P. Runge[1]) durch Oxydation von Formazylbenzol mittels Quecksilberoxyd und folgende Neutralisation mit Bromwasserstoff gewonnen wird. Dieses Salz läßt sich in ein gut krystallisierendes *d-Camphersulfonat*



überführen, welches ebenso, wie das gleichfalls krystallisierende *d-Bromcamphersulfonat*[2]) in der üblichen Weise der fraktionierten Krystallisation unterworfen wurde. Sämtliche Fraktionen zeigten indessen bei der Polarisation der wäßrigen Lösungen Molekulardrehungen an, welche nicht wesentlich von den Molekulardrehungen des d-Camphersulfosäure-ions ($[M]_D = +51{,}7°$) bzw. des d-Bromcamphersulfosäure-ions ($[M_D] + = 271°$) abweichen. Sicherheitshalber wurden einzelne Fraktionen durch Fällung mit Bromkaliumlösung in das Triphenyltetrazoliumbromid zurückverwandelt: die Bromide erwiesen sich sämtlich als *inaktiv*.

Die oben bereits angedeutete Variation der Methode zum Nachweis eines asymmetrischen Zentrums bestand unter Verzicht auf die Verwendung von optisch-aktiven Säuren darin, daß an Tertiärbasen mit Kohlenstoff–Stickstoff-Doppelbindung ein optisch-aktives Halogenalkyl addiert wurde. Falls ein asymmetrisches Stickstoffatom in dem entstandenen Quartärsalz vorhanden war, mußte ein Gemisch von zwei stereoisomeren Salzen vorliegen, z. B. bei Anwendung eines links drehenden Addenden entsprechend dem Schema:

$$[N+\ldots C-] \quad \text{und} \quad [N-\ldots C-].$$

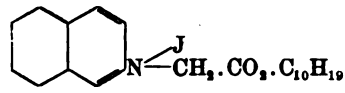
Nach den Erfahrungen von E. und O. Wedekind[3]), sowie von Wedekind und Ney[4]) in der Reihe der N-Alkyl-tetrahydroisochinoline, mußten sich für diesen Zweck Isochinolin einerseits und Jodessigsäure-l-menthylester andererseits besonders eignen. Tatsächlich verbindet sich letzterer ziemlich glatt mit Isochinolin zu einem gut krystallisierenden Quartärsalz von der Struktur:

[1]) B. 27, 2928 (1894).

[2]) Camphersulfonat und Bromcamphersulfonat sind ziemlich lichtempfindlich; sie färben sich schon im zerstreuten Tageslicht gelb bis rötlich.

[3]) B. 41, 456 (1908). [4]) B. 45, 1298 (1912).

Digitized by Google



Es gelang aber auf keine Weise eine Trennung in Komponenten von verschiedener Löslichkeit durchzuführen, so daß das Salz als einheitlich angesprochen werden muß. Dasselbe gilt von dem zugehörigen, schön krystallisierenden *Nitrat*, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Auch Versuche mit dem entsprechenden d-Camphersulfonat, das sich als *inaktiv*[1]) erwies, verliefen resultatlos. Ebenso negativ verliefen Trennungsversuche mit dem analog zusammengesetzten *Isochinolinium-jodid-essigsäure-l-bornylester*, sowie mit dem zugehörigen d-Camphersulfonat, das wiederum optisch-inaktiv[1]) war.

Zusammenfassend kann auf Grund der hier beschriebenen (vgl. Versuchsteil) und früher von anderer Seite veröffentlichten Versuche, die sämtlich ein eindeutiges negatives Ergebnis zeigten, gesagt werden, daß keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein eines asymmetrischen Zentrums in quartären Ammoniumsalzen mit Stickstoff-Doppelbindung bestehen. Der Stickstoff wird demnach erst asymmetrisch, wenn sämtliche Valenzen durch unter sich verschiedene Radikale besetzt sind (entsprechend Formel I), während Ammoniumsalze mit zwei gleichen Radikalen (Formel II) oder solche mit irgendwie doppelt gebundenen Stickstoff (Formel III) nicht zur Spiegelbildisomerie befähigt sind:

$$\underset{\text{I}}{\left[\begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix}\!\!>\!\!\text{N}\!\!<\!\!\begin{smallmatrix} c \\ d \end{smallmatrix}\right] \text{Hlg}}, \qquad \underset{\text{II}}{\left[\begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix}\!\!>\!\!\text{N}\!\!<\!\!\begin{smallmatrix} c \\ c \end{smallmatrix}\right] \text{Hlg}}, \qquad \underset{\text{III}}{\left[\begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix}\!\!>\!\!\text{N}=\text{x}\right] \text{Hlg}}.$$

Die von anderer Seite[2]) schon hervorgehobene weitgehende Analogie der Stereochemie des koordinativ vierwertigen Stickstoffes mit der des vierwertigen Kohlenstoffes findet hiermit eine weitere Bestätigung. Der einzige Unterschied ist die fünfte — ionisierbare — Valenz in den Ammoniumsalzen, welche indessen an der tetraedrischen Anordnung der vier Radikale um den Stick-

[1]) Die rechts- bzw. linksdrehenden Bestandteile dieser d-, l-Salze müssen sich also gerade optisch compensieren.

[2]) Vgl. u. a. J. Meisenheimer, B. 57, 1748 (1924).

Digitized by Google

stoff nichts ändert.[1]) Nicht ganz befriedigend sind m. E. die derzeitigen Anschauungen über den räumlichen Bau der aktiven Sulfoniumsalze trotz der formalen Ähnlichkeit mit den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen einerseits und den aktiven quartären Ammoniumsalzen andererseits. Die hier bestehenden Schwierigkeiten scheinen mir auch durch die letzthin von J. Meisenheimer[2]) angestellten Betrachtungen nicht ganz aus dem Wege geräumt zu sein. Ich hoffe hierauf später auf Grund eigener Versuche zurückkommen zu können.

Beschreibung der Versuche.

Triphenyltetrazolium-d-camphersulfonat.

Äquivalente Mengen Triphenyltetrazoliumbromid und d-camphersulfosaures Silber werden in getrennten Gefäßen, ersteres in der Kälte, letzteres in der Hitze in Methylalkohol gelöst, indem man wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersalzes in Methylalkohol dem für letzteres bestimmten Lösungsmittel vorsichtig soviel Wasser zusetzt, daß das Silbercamphersulfonat in der Hitze gerade gelöst ist. Man fügt dann die Lösung des Triphenyltetrazoliumbromids unter Umschütteln hinzu, läßt das gebildete Bromsilber absitzen und prüft in der abfiltrierten Probe, ob das Filtrat frei von Halogen und Silber ist; anderenfalls muß der Ausgleich durch vorsichtiges Zugeben von verdünnten Lösungen des Bromides bzw. Silbersalzes vorgenommen werden. Nach dem Filtrieren wird der größte Teil des Methylalkohols abdestilliert und die erhaltene konz. Lösung im Vakuumexsiccator oder bei größeren Portionen in einer Absaugflasche mit eingesetzter Kapillare, bei vermindertem Druck und einer 35° nicht übersteigender Temperatur völlig eingedunstet. Der mitunter noch amorph aussehende Rückstand kann mit Essigester, worin das Camphersulfonat schwer löslich ist, krystallin erhalten werden. Das Salz ist in siedendem Aceton relativ schwer löslich, aus welchem Lösungsmittel es sich beim Er-

[1]) Diese bei den Betrachtungen einer noch nicht weit zurückliegenden Zeit als etwas störend angesehene Tatsache, sowie die Zugehörigkeit des Säurerestes zu *allen* vier Radikalen wird, namentlich für Demonstrationszwecke, verständlich und anschaulich gemacht durch das von mir schon vor Jahren angegebene Ammoniummodell (vgl. B. 42, 2145, Fig. 4 (1909)).

[2]) A. a. O.

Digitized by Google

kalten ausscheidet.[1]) Aus Chloroform erhält man feine Nadeln, welche aber an der Luft schnell verschmieren und sich am Licht erst gelb, dann rot färben. 15 g Camphersulfonat werden in siedendem Aceton gelöst, abfiltriert und in eine Kältemischung zum Krystallisieren hingestellt: es scheiden sich reichliche Mengen farbloser Krystalle ab. Das Filtrat wird weiter gekühlt; es wird eine weitere Abscheidung abfiltriert und mit der ersten Portion vereinigt; im ganzen 6,9 g (Fraktion Ia). Die Mutterlauge läßt nach abermaligen Stehen in der Kältemischung nur noch 1 g (Fraktion Ib) zur Abscheidung kommen.

Polarisation: 0,9080 g Subst. in 20 ccm einer Mischung von 15 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol: $\alpha = 1{,}015°$, wonach $[\alpha]_D = 11{,}18°$ und $[M]_D = 59{,}25°$ (2 dcm-Rohr).

Die gesamten bisher erhaltenen Mengen (Ia, Ib) werden nochmals aus siedenden Aceton umkrystallisiert, die erhaltenen schönen Krystalle mit Äther gewaschen und getrocknet; Gewicht 2,45 g. Diese als IIa bezeichnete Fraktion wurde polarisiert: 0,5405 g Subst. in 15 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol: $\alpha = 0{,}62°$, wonach $[\alpha]_D = 11{,}47°$ und $[M]_D = 60{,}36°$ (2 dcm-Rohr).

Eine dritte Fraktion wurde erhalten durch abermaliges Umkrystallisieren von Fraktion II.

Polarisation: 0,500 g Subst. in 20 ccm der Alkohol-Wassermischung: $\alpha = 0{,}56°$, wonach $[\alpha]_D = 11{,}2°$ und $[M]_D = 59{,}36°$.

Die Hauptmutterlauge von Fraktion I war ziemlich stark gelb gefärbt; beim vorsichtigen Einengen im Vakuum wurden zunächst schöne Krystalle erhalten und schließlich ein gelb gefärbter fester Rückstand. Direktes Umkrystallieren aus heißem Aceton führte diesmal nicht zum Ziele, da sich aus der heißen Lösung beim Erkalten nur wenig Salz abschied. Die stark eingeengte acetonische Lösung wurde daher vorsichtig mit Äther gefällt. Die alkoholisch-wäßrige Lösung dieses Salzes war aber stets trübe und zur Polarisation ungeeignet. Deshalb wurde die Gesamtsubstanz in Aceton gelöst, mit Tierkohle kurze Zeit gekocht, im Filtrat das Lösungsmittel vorsichtig eingeengt und 12 Stunden in einer Kältemischung stehen gelassen, worauf sich reichliche Mengen farbloser Krystalle abschieden (Fraktion IIIa).

Polarisation: 0,2291 g Subst. in 10 ccm Alkohol-Wassermischung: $\alpha = 0{,}252°$, wonach $[\alpha]_D = 11{,}0°$ und $[M]_D = 58{,}3°$.

Die Mutterlauge von Fraktion IIIa ergab bei weiterem Abkühlen eine abermalige Fällung (IIIb).

Polarisation: 0,5366 g Subst. in 10 ccm Alkohol-Wassermischung: $\alpha = 0{,}6028°$, wonach $[\alpha]_D = 11{,}23°$ und $[M]_D = 59{,}54°$.

*Schwefel*bestimmung des Triphenyltetrazolium-d-Camphersulfonates: 0,2682 g Subst. 0,1149 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{31}N_4O_4S$ Ber. S 6,04 Gef. S 5,88.

[1]) Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf: er liegt gegen 187°.

Digitized by Google

Ein Teil der Camphersulfonatfraktionen wurden in Wasser gelöst und mit einer konz. Lösung von Kaliumbromid gefällt. Die erhaltenen Niederschläge wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert und in alkoholischer Lösung polarisiert; sie erwiesen sich sämtlich als *inaktiv*.

Triphenyltetrazolium-d-bromcamphersulfonat.

Die Darstellung erfolgte ganz analog dem oben für das Camphersulfonat beschriebenen Verfahren aus Triphenyltetrazoliumbromid und d-camphersulfonsaurem Silber. Der nach völligem Abdunsten des Lösungsmittels erhaltene schaumige Rückstand löste sich beim Übergießen mit Essigester in der Kälte zuerst auf, schied sich aber beim Reiben wieder krystallinisch ab. Zur Fraktionierung erwies sich in diesem Fall Aceton wegen zu großer Löslichkeit als nicht brauchbar. Das Bromcamphersulfonat wurde daher in siedendem Essigester gelöst, und das Lösungsmittel im Exsiccator eingeengt, wonach sich allmählich gut ausgebildete Krystalle abschieden, die mit Äther gewaschen wurden (Fraktion I).

Polarisation: 0,4146 g Subst. in 10 ccm Alkohol-Wasser: $\alpha = 1{,}74°$, wonach $[\alpha]_D = 41{,}97°$ und $[M]_D = 255{,}6°$.

Fraktion II (erhalten durch zweimaliges Umkrystallisieren von Fraktion I aus heißem Essigester).

Polarisation: 0,3345 g Subst. in 10 ccm Alkohol-Wasser: $\alpha = 1{,}41°$, wonach $[\alpha]_D = 42{,}15°$ und $[M]_D = 256{,}7$.

Fraktion III (durch abermaliges Umkrystallisieren von Fraktion II).

Polarisation: 0,2519 g Subst. in 10 ccm Alkohol-Wasser: $\alpha = 1{,}075°$, wonach $[\alpha]_D = 42{,}68°$ und $[M]_D = 259{,}9°$.

Die Hauptmutterlauge erwies sich deswegen als unbrauchbar, weil die daraus abgeschiedenen weiteren Fraktionen nicht soweit gereinigt werden konnten, daß sie polarisierbar waren.

*Schwefel*bestimmung des Triphenyltetrazolium-d-bromcamphersulfonates: 0,3380 g Subst. ergaben 0,1164 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{30}O_4N_4BrS$ Ber. S 5,03 Gef. S 4,59.

Die aus den einzelnen Fraktionen durch Fällung mit Kaliumbromid erhaltenen Niederschläge von Triphenyltetrazoliumbromid erwiesen sich als inaktiv.

Benzophenon-phenylimid-jodmethylat und Silbercamphersulfonat.

4,7 g Jodmethylat mit 4,2 g Silbercamphersulfonat vermengt, werden mit 100 ccm scharf getrocknetem Aceton übergossen und $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die vom Jodsilber abfiltrierte Flüssigkeit ist dunkel gefärbt und scheidet über Nacht noch etwas Jodsilber ab; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird der syrupöse Rückstand in Essigester auf-

Digitized by Google

genommen, dieser wieder im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Äther gewaschen, filtriert, in heißem Essigester gelöst und etwas eingeengt, worauf sich seidenglänzende Krystalle abscheiden, die sowohl in heißem Aceton als auch in Essigester leicht löslich sind.

Schwefelbestimmung des Methylanilin-d-camphersulfonates:

0,2560 g Subst.: 0,2777 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{25}O_3NS$ Ber. S 9,41 Gef. S 9,53.

Das zunächst erwartete Benzophenon-phenylimid-methyl-camphersulfonat verlangt 6,63 Proc. S.

Polarisation. 0,2956 g Subst. in 10 ccm Wasser: $\alpha = 0{,}44°$, daraus berechnet sich $[M]_D$ für Methylanilincamphersulfonat zu 50,46°, während sich für ein Benzophenon-phenylimid-methylcamphersulfonat $[M]_D$ zu 74,87° berechnen würde.

Isochinolinium-jodid-essigsäure-l-menthylester.

14,5 g Jodessigsäure-l-menthylester[1]) und 5,4 g Isochinolin werden gleichzeitig in wenig Aceton gelöst, worauf das Lösungsmittel wieder im Exsiccator langsam verdunstet wird. Der schmierige Rückstand wird mit reinem Aceton angerieben. Er wird dann fest und sieht gelbbraun aus. Das Jodid wird aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert, da es in Aceton zu schwer löslich ist. Man erhält schöne gelbe Krystalle, welche bei 164—166° unter Zersetzung schmelzen. Der Schmelzfluß ist hellrot. Zur Reinigung eignet sich auch Umkrystallisieren aus siedendem Essigester. Das Jodid ist zwar in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber in viel heißem Wasser, und zwar bemerkenswerterweise *farblos*; beim Erkalten erhält man wieder *gelbe* Krystalle, die bei 120° sintern und bei 159–162° schmelzen.

0,2759 g Subst: 0,1456 g AgJ. — 0,1112 g Subst.: 0,0572 AgJ.

$C_{21}H_{28}O_2NJ$ Ber. J 28,03 Gef. J 28,52, 27,80.

Isochinolinium-chlorid-essigsäure-l-menthylester.

Das oben beschriebene Jodid wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge feuchten Silberchlorides geschüttelt. Nach vollendeter Umsetzung wurde filtriert und das Chlorid durch Äther in farblosen Kryställchen ausgefällt; dasselbe ist in kaltem Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol, schwerlöslich dagegen in Aceton und in Essigester.

0,2354 g Subst.: 0,0878 g AgCl. — 0,1160 g Subst.: 0,0424 g AgCl.[2])

$C_{21}H_{28}O_2NCl$ Ber. Cl 9,81 Gef. Cl 9,22, 9,04.

[1]) Dargestellt nach E. und O. Wedekind, B. 41, 460 (1908).

[2]) Die Chlorbestimmung darf nicht durch einfache Fällung der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat ausgeführt werden, da in das Chlorsilber immer etwas von dem gebildeten schwerlöslichen Nitrat hineingeht.

Digitized by Google

Das Chlorid zersetzt sich zwischen 147—150° teilweise unter geringer Sinterung und leichter Braunfärbung. Völliges Schmelzen erfolgt erst bei 189°.

Isochinolinium-nitrat-essigsäure-l-menthylester.

2 g Jodid oder die entsprechende Menge Chlorid werden in der ausreichenden Menge heißen Wassers gelöst und mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Nach dem Abfiltrieren vom Jodsilber krystallisiert beim Erkalten das Nitrat in farblosen Nadeln heraus; es wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther gereinigt und schmilzt bei 178°.

0,1915 g Subst.: 12,3 ccm N (15°, 664 mm).

$C_{21}H_{28}O_5N_2$ Ber. N 7,22 Gef. N 7,56.

Trennungsversuche

1. *mit dem Jodid.* 20,2 g Jodid wurden in heißem Alkohol gelöst; aus der vorher etwas eingeengten Lösung schieden sich beim Erkalten 10,5 g Salz ab (Fraktion I). 2 g wurden in der oben beschriebenen Weise in das Chlorid übergeführt, welches polarisiert wurde.

0,4263 g in 10 ccm 50-proc. Alkohol: $\alpha = -1{,}64°$, wonach $[\alpha]_D = -38{,}47°$. Eine weitere Portion (8,7 g) wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert; erhalten wurden 4,5 g, von welchen ein Teil wieder in das Chlorid verwandelt wurde (Fraktion Ia).

Polarisation: 0,1624 g Subst. in 10 ccm 50-proc. Alkohol: $\alpha = -0{,}598°$, wonach $[\alpha]_D = -36{,}76$. 0,6090 g Subst. in einer Mischung von 10 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser: $\alpha = -0{,}915°$, wonach $[\alpha]_D = -37{,}56°$.

Die Mutterlauge der Fraktion I wurde eingeengt: Es schieden sich 3,8 g ab (Fraktion I); hiervon wurde 1 g in das Chlorid verwandelt.

Polarisation: 0,3732 g Subst. in einer Mischung von 10 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser: $\alpha = -1{,}138°$, wonach $[\alpha]_D = -38{,}11°$.

Eine weitere nochmals umkrystallisierte Probe ergab folgende Zahlen.

Polarisation: 0,3448 g Subst. in 20 ccm 50-proc. Alkohol: $\alpha = -0{,}68°$, wonach $[\alpha]_D = -39{,}44°$. Die Mutterlauge der Fraktion II wurde völlig eingedampft, der Rückstand mit Essigester angerieben und in bekannter Weise in das Chlorid verwandelt, welches aber nicht rein genug erhalten werden konnte, um es polarisieren zu können.

2. *Mit dem Nitrat.* Durch sukzessive Fällung der alkoholischen Lösung wurden einige Fraktionen hergestellt.

Fraktion I. 0,2252 g Subst. in 10 ccm Methylalkohol: $\alpha = -1{,}04°$, wonach $[\alpha]_D = -46{,}18°$. 0,1846 g Subst. in 10 ccm Methylalkohol: $\alpha = -0{,}78°$, wonach $[\alpha]_D = -42{,}25°$.

Fraktion I wurde nochmals aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert, so daß ungefähr die Hälfte wieder ausfiel (Fraktion Ia). Schmelzp. 178°.

Polarisation: 0,2592 g Subst. in 10 ccm Methylalkohol: $\alpha = -1{,}11°$, wonach $[\alpha]_D = -42{,}82°$. Aus der Mutterlauge von Fraktion I wurde noch eine Fraktion II gewonnen. Schmelzp. 176°.

Digitized by Google

Polarisation: 0,1069 g Subst. in 10 ccm Methylalkohol: $\alpha = -0{,}46°$, wonach $[\alpha]_D = -43{,}03°$.

Versuche mit dem d-Camphersulfonat.

2 g Jodid wurden in bekannter Weise durch Umsetzung mit d-Silbercamphersulfonat in den *Isochinolinium-d-camphersulfonat-essigsäure-l-menthylester* übergeführt. Der zunächst hinterbleibende schmierige Rückstand wird wiederholt mit Äther behandelt, wobei die Schmiere fest wird, welche in viel heißen Essigester gelöst werden kann. Beim Erkalten krystallisieren kleine farblose Krystalle (Fraktion I) aus, welche sich als inaktiv erwiesen. Aus der Mutterlauge von Fraktion I fiel durch Zusatz von Äther eine Fraktion II heraus, welche sich ebenfalls als inaktiv erwies. Beide Fraktionen zeigten einen ziemlich scharfen Schmelzp. von 151—152° (Mischprobe ebenso), ihre Lösungen ließen auf Zusatz von Kaliumjodid den gelben Isochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester ausfallen.

Isochinolinium-jodid-essigsäure-l-bornylester.

6,5 g Isochinolin mit 16,1 g Jodessigsäure-l-bornylester[1]) gemischt bilden nach kurzer Zeit einen festen Kuchen, der in einem siedenden Gemisch von Aceton und Alkohol gelöst wird. Da beim Erkalten keine Abscheidung erfolgt, wird etwas eingeengt und mit Äther versetzt, worauf eine reichliche Fällung erfolgt (16 g). Das Filtrat wird stark eingeengt und wiederum mit Äther versetzt: es fällt ein dunkelbraunes Öl aus, welches nach dem Impfen mit Krystallen der zuerst erhaltenen Fällung allmählich fest wird. Man gewinnt so noch 1,6 g Jodid. Durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig siedenden Alkohol erhält man kleine gelbe Krystalle; Schmelzp. 203—206°.

0,1790 g Subst.: 0,3672 g CO_2, 0,0946 g HO. — 0,3150 g Subst: 8,4 ccm N (15°, 754 mm). — 0,1805 g Subst.: 4,75 ccm N (11,5°, 754 mm).

$C_{21}H_{28}O_2NJ$	Ber. C 55,84	H 5,81	N 3,10
	Gef. „ 55,95	„ 5,91	„ 3,14, 3,13.

Mit dem Isochinoliniumjodidessigsäure-l-bornylester konnten keine Trennungsversuche durchgeführt werden, da das zugehörige Chlorid, das zum Polarisieren verwendet werden sollte, nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte und zudem sich leicht zersetzte. Das Jodid wurde deswegen in der oben bei dem Menthylester-derivat angegebenen Weise in das *Nitrat* über-

[1]) Dieser Ester wurde nach demselben Verfahren dargestellt, wie der Jodessigsäure-l-menthylester; vergl. B. 41, 460 (1908).

Digitized by Google

geführt, welches aus der alkoholischen Lösung auf Zugabe von Äther zwar zunächst ölig ausfällt, dann aber schnell krystallin wird. Man erhält aus 2 g Jodid 1,7 g Nitrat, welches zwischen 116—118° schmilzt.

0,2500 g Subst.: 15,9 ccm N (14°, 769 mm).

$C_{21}H_{25}O_5N_3$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,47.

Polarisation: 0,2283 g Subst. in 10 ccm Alkohol: $\alpha = -0{,}49°$, wonach $[\alpha]_D = -21{,}46°$ (Fraktion I). 0,2380 g Subst. in 10 ccm Alkohol: $\alpha = -0{,}46°$, wonach $[\alpha]_D = -19{,}33°$ (Fraktion II).[1])

Versuche mit dem d-Camphersulfonat.

Das Jodid wurde analog der Menthylesterverbindung in den *Isochinolinium-d-camphersulfonat-essigsäure-l-bornylester* übergeführt. Fraktion I (0,7g aus 2 g Jodid) erwies sich als optisch inaktiv, auch nach abermaligem Umkrystallisieren aus Essigester. Fraktion II dreht ebenfalls nicht. Dieses Camphersulfonat ist bemerkenswerterweise in Wasser unlöslich und läßt sich aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausfällen. Schmelzp. 119—121°. Das d-Bromcamphersulfonat krystallisiert nicht.

Meinen früheren Privatassistenten, den Herren Dr. W. Hoermann von Hörbach und Dr. Th. Goost danke ich auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung bei den oben geschilderten Versuchen.

Hann.-Münden, Chem. Inst. d. Forstlichen Hochschule.

[1]) Die Lösung war ziemlich trüb und mußte zweimal vor der Polarisation filtriert werden.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Med.-chem. Institut der Universität Wien.]

Abkömmlinge des Cyanamids;

von *E. Fromm.*

Nach Arbeiten von *H. Barrenscheen, J. Frieder, L. Pirk* und *R. Kapeller.*

(Eingegangen am 16. Januar 1925.)

Einwirkung von Cyanamidnatrium auf Äthylenchlorhydrin, Glycerinchlorhydrine und Chloressigsäure.

Cyanamidnatrium und Äthylenchlorhydrin vereinigen sich nach Fromm und Honold[1]) unter Abspaltung von Chlornatrium zu *Cyanamidoäthylalkohol:*

$$NC.NNa_2 + ClCH_2.CH_2.OH = NaCl + NC.NNa.CH_2.CH_2.OH.$$

Der freie Cyanamidoäthylalkohol ist bei dieser Reaktion nicht von Fromm und Honold isoliert worden, sondern nur seine Benzoate und Toluolsulfonate, weil der Irrtum bestand, daß der Cyanamidoäthylalkohol für einen Stoff mit sauren Eigenschaften angesehen wurde (s. obige Gleichung), während er, wie sich jetzt gezeigt hat, eine recht starke Base ist. Säuert man die Entstehungsflüssigkeit nicht an, sondern schüttelt man die alkalische Lösung mit Chloroform direkt aus, so kann man das Produkt krystallisiert und analysenrein erhalten.

Es lag nahe, statt des Äthylenchlorhydrins die Chlorhydrine des Glycerins anzuwenden, welche uns in dankenswerter Weise von den Firmen Griesheim-Elektron und der Dynamit-Aktiengesellschaft vorm. Nobel & Co. in Hamburg zur Verfügung gestellt wurden, während das Cyanamidnatrium wie früher der Güte der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. zu verdanken ist.

Bei der Einwirkung von Cyanamidnatrium auf Epichlorhydrin zeigte sich nun, daß wider Erwarten ein chlorhaltiger Stoff entsteht und da die weiteren Untersuchungen der Glycerinchlorhydrine ergeben haben, daß sie immer mit der Äthylenoxydgruppe und niemals mit dem Chlor zuerst auf Cyanamid-

[1]) B. 55, 902 (1922).

Digitized by Google

natrium einwirken, so mußte auch die bisherige Ansicht über die Einwirkung des Äthylenchlorhydrins auf Cyanamidnatrium neu geprüft werden. Dabei ergab sich denn alsbald, daß auch in diesem Falle nicht das Chlor des Äthylenchlorhydrins es ist, welches mit dem Cyanamidsalz reagiert, sondern daß das Äthylenchlorhydrin immer durch die stark alkalische Lösung des Cyanamidsalzes in Äthylenoxyd verwandelt wird. Zuerst zerfällt das Cyanamidnatrium hydrolytisch:

$$Na_2.CN_2 + H_2O = NaH.CN_2 + NaOH,$$

dann bildet sich aus Natronlauge und Äthylenchlorhydrin Äthylenoxyd:

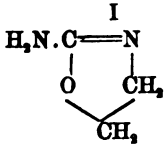
$$Cl.CH_2.CH_2.OH + NaOH = NaCl + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} + H_2O.$$

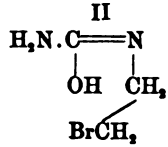
Endlich vereinigen sich Äthylenoxyd und Mononatriumcyanamid zu einem Cyanamidoalkoholat, welches gleichfalls hydrolytisch gespalten wird:

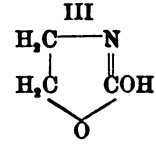
$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} + CN_2H.Na + H_2O = HO.CH_2.CH_2NH.CN + NaOH.$$

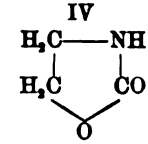
Man konnte zeigen, daß Äthylenoxyd selbst beim Eintragen in eine wäßrige Lösung von Natriumcyanamid (nicht aber mit freiem Cyanamid) das bekannte Reaktionsprodukt liefert.

Fromm und Honold haben für den Cyanamidoäthylalkohol vier Formeln zur Erörterung gestellt. Nachdem es gelungen









ist, den sogenannten Cyanamidoäthylalkohol als solchen rein darzustellen, gelang auch der Nachweis, daß er mit einer bereits von Gabriel[1]) in Gestalt ihres Pikrats, Platin- und Golddoppelsalzes und Chlorhydrates erhaltenen Substanz dem *2μ-Amidooxazolin* I identisch ist. Gabriel hat den Stoff aus Kaliumcyanat und bromwasserstoffsaurem Bromäthylamin gemäß II erhalten.

Die Synthese desselben Stoffes auf den zwei durchaus ver-

[1]) B. 22, 1189 (1889).

Digitized by Google

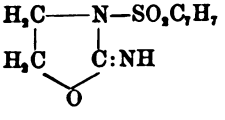
schiedenen Wegen beweist einwandfrei die ringförmige Struktur des *Cyanamidoäthylalkohols* oder *Äthylenpseudoharnstoffes* und gibt Anlaß, beide Namen fallen zu lassen und dafür den rationellen von Gabriel bereits gebrauchten Namen 2(μ)-*Amidooxazolin* einzusetzen. Die Synthese beweist ferner die Richtigkeit der Ansicht Gabriels vom Mechanismus seiner Reaktion.

Da das μ-Amidooxazolin eine ziemlich starke Base ist, so ist der Stoff, den Fromm und Honold beim Eindampfen der Reaktionslösung von Natriumcyanamid und Äthylenchlorhydrin mit Salzsäure erhielten, nicht, wie sie annahmen, der freie Cyanamidoäthylalkohol, sondern dessen salzsaures Salz. Dieses und nicht die freie Base ist es demnach, welche, wie dort angegeben ist, Ammoniak addiert. In der Tat addiert freies Amidooxazolin nicht Ammoniak, sondern nur Salmiak, aber das Chlorhydrat vom Amidooxazolin addiert Ammoniak; in beiden Fällen entsteht dasselbe Produkt. Läßt man salpetrige Säure auf die freie Base I oder Nitrit auf deren salzsaures Salz einwirken, so entwickelt sich Stickstoff und es entsteht das 2-(μ)-*Oxyoxazolin* III, dessen Benzoat isoliert werden konnte und von dessen tautomerer Form IV sich das von Fromm und Honold beschriebene Toluolsulfamid ableitet.

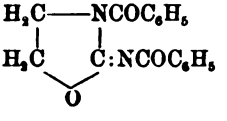
Das Toluolsulfamid vom Stoffe IV entsteht durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure sowohl auf das Toluolsulfamid V, als auch auf dessen Benzoat von Fromm und Honold. Leider ist es bisher nicht gelungen, den Stoff III bzw. IV durch Behandlung mit Toluolsulfochlorid und Natronlauge in sein Toluolsulfamid überzuführen und so den Beweis der Konstitution bündig zu machen.

Das sogenannte Dibenzoat des Cyanamidoäthylalkohols, welches Fromm und Honold beschrieben haben, kann unmöglich der Formel VI entsprechen, da es gegen Schwefelsäure ungleich V und dessen Benzoylverbindung beständig ist. Es wird daher wohl das Dibenzoat der Formel VII, sein Wasser- bzw. Ammoniakadditionsprodukt der Formel VIII entsprechen.

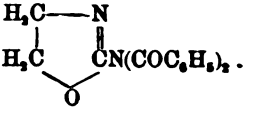
V



VI



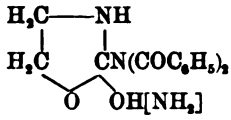
VII



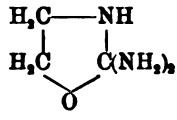
Digitized by Google

Mit dieser Auffassung ist es gut in Einklang zu bringen, daß das Dibenzoat VII mit Anilin *N-Phenyl-N'-benzoylharnstoff* und das Ammoniakadditionsprodukt VIII mit verdünnter Salzsäure *Benzoylharnstoff* liefern.

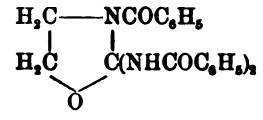
VIII



IX



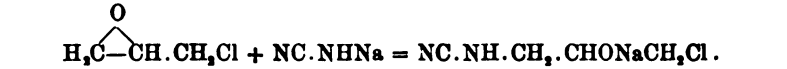
IXa



Dem Additionsprodukt von Ammoniak an das salzsaure Salz des 2-Amidooxazolins („Cyanamidoäthylalkohols") ist nun die Formel IX, seinem Tribenzoat die Formel IXa, seinem Toluolsulfonat die Formel X zuzuschreiben. Es ist ohne weiteres verständlich, daß das Tribenzoat IXa mit alkoholischer Salzsäure *Dibenzoylharnstoff* liefert und daß das Toluolsulfonat X bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unter Verlust von Ammoniak in das VII entsprechende *Di-sulfonat* übergeht.

Ein neues Additionsprodukt von Methylaminchlorhydrat an *μ-Amidooxazolin* ist natürlich analog IX gebaut; es liefert merkwürdigerweise ein *Tetrabenzoat* und ein *Ditoluolsulfonat.*

Die Chlorhydrine des Glycerins wirken nicht auf freies Cyanamid, wohl aber und lebhaft auf Cyanamidnatrium. Dabei ist es nun gleichgültig, ob die Dinatriumverbindung oder die Mononatriumverbindung angewendet werden. Man erhält auch denselben Stoff, gleichviel ob man Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin auf Dinatriumcyanamid einwirken läßt, nämlich eine chlorhaltige Verbindung. Das führt zu der Anschauung, daß auch hier zuerst das Dinatriumcyanamid hydrolytisch zu Mononatriumcyanamid aufgespalten wird, daß die dabei abgespaltene Natronlauge aus Dichlorhydrin Salzsäure abspaltet und es in Epichlorhydrin verwandelt und daß endlich das letztere auf Mononatriumcyanamid unter Bildung eines Alkoholates einwirkt:



Das Alkoholat ist natürlich unbeständig gegen Wasser und wird sofort hydrolytisch gespalten. Analog wie beim Amidooxazolin sind auch für das chlorhaltige Produkt der obigen Glei-

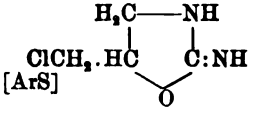
Digitized by Google

chung vier Formeln möglich, zwei untereinander tautomere offene, deren eine in der Gleichung gegeben ist, und zwei untereinander tautomere geschlossene Formeln gemäß XI. Es hat sich erweisen lassen, daß dem neuen Stoff die Formel XI zukommt, und zwar mit Hilfe einer Umsetzung mit Arylmercaptid, bei der Cl durch ArS ersetzt wird.

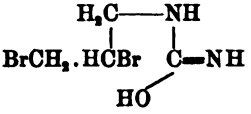
Der Beweis konnte auf folgendem Wege erbracht werden. Andreasch[1]) hat aus Allylharnstoff und Brom den Dibrompropylharnstoff dargestellt und hat auch beobachtet, daß sich dieser Stoff beim Erwärmen in das Bromhydrat einer bromhaltigen Base umwandelt. Die Erklärung, welche Andreasch für diese Umlagerung gibt, ist später von Rundquist[2]) und von Gabriel[3]) verworfen worden. Letztere beide Autoren waren der Ansicht, daß die Bromwasserstoffabspaltung aus der tautomeren Form des Dibrompropylharnstoffes XII erfolge und zu der XI entsprechenden bromhaltigen Base führe:

X

XI



XII



Waren die oben entwickelten Ansichten über die Chlorverbindung XI und die Ansichten von Gabriel und Rundquist über die Bromverbindung richtig, so waren beide Verbindungen Analoga und mußten beim Ersatz des Halogens durch den gleichen Rest identische Stoffe ergeben. Das ist denn auch der Fall; denn auch die Bromverbindung gibt mit Arylmercaptid den bereits erwähnten Stoff. Damit war nicht nur die Ringformel beider Halogenbasen, sondern auch die Richtigkeit der Ansichten von Gabriel und Rundquist über die von Andreasch aufgefundene Reaktion erwiesen.

Es ist bisher noch nicht gelungen, das Chlor des Stoffes XI gegen Hydroxyl auszutauschen. Dagegen gelang außer dem Austausch gegen den Mercaptanrest ein solcher *gegen den Ammoniakrest.* Nur verläuft diese Reaktion verwickelter, indem zwei Ammoniakreste eintreten und Wasser austritt. Das Reaktionsprodukt, welches bisher nur in Gestalt seines Tetra-

[1]) M. 5, 40 (1884).
[2]) B. 22, 1150 (1889).
[3]) Ar. 236, 143 (1898).

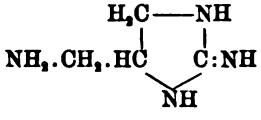
Digitized by Google

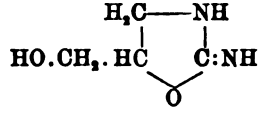
benzoates isoliert worden ist, könnte der Formel XIII entsprechen. Jedoch fehlen bisher noch die Beweise für eine solche Ansicht.

Ebenso wie die behandelten Chlorhydrine wird auch Monochlorhydrin zunächst durch das hydrolytisch abgespaltete Alkali in Glycid verwandelt:

$$ClCH_2.CHOH.CH_2OH + NaOH = NaCl + H_2O = CH_2{-}CH.CH_2OH .$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

So bleibt es gleich, ob man Monochlorhydrin oder Glycid auf Dinatriumcyanamid einwirken läßt; immer kommt man zu demselben Stoffe, den man wohl in Anlehnung an die übrigen bisher beschriebenen ringförmigen Stoffe als den Stoff XIV auffassen kann und der in Gestalt seines Tribenzoates und seines Platinchloriddoppelsalzes isoliert wurde. Das letztere Salz dürfte Rundquist[1]) bereits in Händen gehabt haben. Er hat es durch Einwirkung von Silbernitrat auf die XI entsprechende Jodverbindung erhalten, welche er analog der Synthese von Andreasch aus Allylharnstoff und Jod dargestellt hat.

XIII


XIV


Bei der Chloressigsäure, ihren Salzen und Estern konnte man erwarten, daß die an Cyanamid gebundenen Natriumatome mit dem Chlor der Chloressigsäure in Reaktion treten würden. Das ist jedoch nur teilweise der Fall, denn die Cyanamidodiessigsäure $NC.N(CH_2COOH)_2$ entsteht niemals, weil in den wäßrigen und alkoholischen Lösungen die Geschwindigkeit der ersten Hydrolyse der Dinatriumverbindung eine zu große ist. So erhält man bei diesen Reaktionen immer dieselben Stoffe, gleichviel, ob man vom Dinatriumcyanamid oder vom Mononatriumcyanamid ausgeht.

Aus Mononatriumcyanamid und Chloressigsäure entsteht nun die lang gesuchte *Cyanamidoessigsäure*:

$$NC.NH.Na + ClCH_2.COONa = NaCl + NC.NH.CH_2.COONa .$$

Da Kolbe einmal die Ansicht ausgesprochen hat, das Hydantoin sei Cyanamidoessigsäure, hat Drechsel[2]) versucht, die letztere aus Cyanamidnatrium und Chloressigester zu erhalten, hat aber dabei nur die *Melidoessigsäure* erreicht, von der weiter unten noch die Rede sein wird.

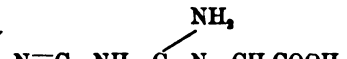
[1]) Ar. **236**, 463 (1898).

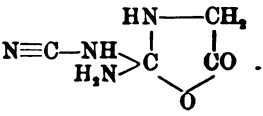
[2]) J. pr. (2) **11**, 332 (1875).

Digitized by Google

Bedauerlicherweise ist die Cyanamidoessigsäure nicht das einzige und nicht das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Cyanamidsalz und Chloressigsäure; es ist trotz vielfacher Veränderungen der Bedingungen nie gelungen, sie in auch nur einigermaßen guter Ausbeute zu erhalten. Das liegt daran, daß der Cyanamidoessigsäure ein hervorragendes Additionsvermögen zukommt, welches sich leider schon bei der Entstehungsreaktion betätigt. Was die Formel dieser Säure anlangt, so ist leicht einzusehen, daß sie in zwei tautomeren offenen Formen, deren eine in der obigen Gleichung gegeben ist, reagieren kann. Da sich die Cyanamidoessigsäure durchaus wie eine Säure verhält und sich demzufolge auch nach der Methode von Schotten-Baumann nicht in ein Benzoat verwandeln läßt, liegt kein Anlaß vor, ringförmige Formeln, die sich leicht konstruieren lassen, in Betracht zu ziehen.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist eine amphotere Substanz, die *Dicyandiamidoessigsäure*, welche aus Cyanamidoessigsäure durch Aufnahme eines zweiten Moleküles Cyanamid entstanden ist. Sie verhält sich zur Cyanamidoessigsäure wie Dicyandiamid zu Cyanamid. Da man dem Dicyandiamid die Formel eines Cyanguanidins zuschreibt, so liegt es nahe, die Dicyandiamidoessigsäure als *Cyanguanidoessigsäure* anzusehen. Ein Stoff dieser Zusammensetzung würde der Formel XV entsprechen, könnte aber auch ringförmig konstituiert sein wie XVI.

XV 

XVI 

Die folgenden Beobachtungen und Versuche sollten dazu dienen, zwischen diesen Formeln zu entscheiden.

Die Tatsache, daß die Dicyandiamidoessigsäure mehr als Base denn als Säure reagiert und gut krystallisierende Salze mit Säuren bildet, spricht am meisten für die Formel XVI.

Der Umstand, daß sich die Dicyandiamidoessigsäure nach Schotten-Baumann nicht benzoylieren läßt, könnte für die offenen Formeln sprechen. Da sich der Stoff jedoch mit Benzoylchlorid und Pyridin in ein in wäßrigem Pyridin unlösliches Tribenzoat überführen läßt, so kann man für dieses wohl die von XVI abgeleitete Formel in Betracht ziehen.

Digitized by Google

Gegenüber salpetriger Säure verhält sich die Cyanguanidoessigsäure wie ein primäres Amin, entwickelt Stickstoff und verwandelt sich in einen Stoff, der für Cyanhydantoinsäure XVII angesprochen werden möge.

XVII $N{\equiv}C{-}NH{-}CO{-}NHCH_2COOH$.

Dieselbe Cyanhydantoinsäure erhält man unter Abspaltung von Ammoniak beim Kochen der Cyanguanidoessigsäure mit verdünnten Säuren.

Diese Reaktionen sprechen wieder mehr für die Formel XV.

Das gibt Anlaß zu dem Schluß, daß die Cyanguanidoessigsäure tautomer ist und bald nach dieser, bald nach jener Formel reagieren kann. Vielleicht kann man auch in diesem Sinne das Ergebnis der Formoltitration[1]), die nur 82,8 Proc. ergab, verwerten.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr spaltet sie in maximo zwei Moleküle Ammoniak ab[1]), wobei Hydantoinsäure entstehen sollte. Die Dicyandiamidoessigsäure verliert beim Kochen mit Ätzbaryt ein Kohlenstoffatom in Gestalt von Baryumcarbonat[1]), wobei als weitere Spaltungsprodukte Ammoniak und Glykocyamin qualitativ nachgewiesen werden konnten, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$N{\equiv}C{-}NH{-}\overset{\overset{NH}{\parallel}}{C}{-}NHCH_2COOH \xrightarrow{2H_2O} \overset{\overset{NH_2}{\|}}{C}\begin{matrix}NH\\ NHCH_2COOH\end{matrix} + CO_2 + NH_3.$$

Beim relativ kurzen Kochen mit Ätznatron werden Ammoniak und Kohlensäure abgespalten, es entsteht Glykokoll:

$$N{\equiv}C{-}NH{-}\overset{\overset{NH}{\parallel}}{C}{-}NHCH_2COOH \xrightarrow{4H_2O} NH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 3NH_3.$$

In wesentlich geringerer Ausbeute als Dicyandiamidoessigsäure entsteht neben der Cyanamidoessigsäure auch die bereits durch Drechsel bekannte *Melidoessigsäure*, für welche vorerst von einer Konstitutionsformel abgesehen werden muß. Immerhin sei die Beziehung der Cyanamidoessigsäure mit ihren beiden Begleitern in Parallele gesetzt zu den Beziehungen zwischen Cyanamid, Dicyandiamid und Melamin. Die letzteren beiden Stoffe entstehen aus dem Cyanamid wie die ersteren aus Cyanamidoessigsäure durch stufenweise Anlagerung von Cyanamid:

[1]) Die quantitativen Bestimmungen hat Herr Dr. P. Fantl freundlichst ausgeführt.

Digitized by Google

$$CH_2N_2 \xrightarrow{+CH_2N_2} C_3H_4N_4 \xrightarrow{+CH_2N_2} C_5H_6N_6,$$

$$C_3H_4O_2N_2 \xrightarrow{+CH_2N_2} C_4H_6O_2N_4 \xrightarrow{+CH_2N_2} C_5H_8O_2N_6.$$

Alle drei eben genannten Säuren liefern einen günstigen Nährboden für Schimmelpilze, welche sich in den Lösungen derselben nur allzuleicht ansiedeln. Keine der drei Säuren gibt die Weylsche[1]) oder die Jaffésche[2]) Reaktion. Die letzte Mutterlauge jedoch, welche von diesen drei Substanzen fällt, gibt beide Reaktionen deutlich, so daß hier auf die Anwesenheit geringer Mengen wenigstens noch einer Substanz geschlossen werden muß. Dies kann nun wohl *Hydantoin* sein, welches aus der Cyanamidoessigsäure durch Anlagerung von Wasser und Wiederabspaltung in anderer Richtung entstanden sein dürfte;

$$NC.NHCH_2COOH + H_2O = H_2N.CO.NH.CH_2COOH = H_2O + \begin{matrix} OC & \text{---} & NH \\ | & & | \\ HN & & CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CO & \end{matrix}.$$

Colasanti hat nun nachgewiesen[3]), daß Hydantoin die Weylsche Reaktion gibt, daß es auch die Jaffésche Reaktion gibt, was bisher unbekannt ist, davon konnte man sich leicht an aus anderer Quelle stammendem Hydantoin überzeugen. So dürfte das Vorkommen sehr geringer Mengen von *Hydantoin* in den Mutterlaugen der Dicyandiamidoessigsäure sehr wahrscheinlich gemacht sein, jedenfalls aber ist erwiesen, daß Cyanamidoessigsäure und Hydantoin nicht identisch sind.

Leider erhält man, wie oben erwähnt, die Cyanamidoessigsäure stets nur in recht geringer Ausbeute, so daß es schwer wird, ihre hervorragenden Additionsfähigkeiten auszunutzen. Immerhin ist es gelungen, Salmiak anzulagern und so zum salzsauren Salze der *Guanidoessigsäure* oder des *Glykocyamins* zu gelangen, welches Strecker[4]) bereits aus Glykokoll und Cyanamid erhalten hat, und welches wir bequemer aus Glykokollchlorhydrat, Natriumcyanamid und HCl erhalten haben.

Für eine bequeme Synthese des Kreatins kam die Umsetzung von Methylguanidin mit Chloressigsäure in Frage.

Dieser Weg konnte gangbar sein, nachdem Ramsay[5]) gezeigt hat, daß sich Guanidin selbst und Chloressigsäure leicht beim Erhitzen zu Glykocyamin umsetzen.

Nun erhielt man das Methylguanidin aber bisher entweder durch Spaltung des kostbaren Kreatins nach Gulewitsch[6]) oder nach teuren oder wenig förderlichen und wenig bequemen

[1]) B. **11**, 3175 (1878).
[2]) H. **10**, 399 (1886).
[3]) G. **17**, 129 (1887.)
[4]) C. r. **52**, 1212 (1861).
[5]) B. **41**, 4385 (1908).
[6]) H. **47**, 471 (1906).

Digitized by Google

synthetischen Bildungsweisen nach Tartarinow[1]) oder Erlenmeyer.[2]) Darum lag recht viel daran, das *Methylguanidin* leicht zugänglich zu machen, zumal da seine physiologischen Wirkungen viel Interesse erregen. Das ist denn auch durch Einwirkung von Methylaminchlorhydrat auf Cyanamidnatrium glatt gelungen:

$$NC.NH.Na + CH_3.NH_2, HCl = NH_2.C(:NH).NH.CH_3 + NaCl.$$

Äthylenoxyd und Natriumcyanamid.

(Von *J. Frieder.*)

Äthylenoxyd entsteht nach Würtz[3]) bei der Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Kalilauge. Man erhält einen ununterbrochenen Strom von Äthylenoxyd, wenn man Äthylenchlorhydrin auf fein gepulvertes und mit Sand gemischtes Ätzalkali auftropfen läßt und kann das Äthylenoxyd entweder in die Reaktionsflüssigkeit einleiten oder durch Abkühlung verdichten. Im letzteren Falle erhielt man aus 40 g des Chlorhydrins 18 g des Oxyds.

2(μ)-Amido-oxazolin (I).

Man trägt in eine eiskalte Lösung von 40 g Natriumcyanamid in 100 ccm Wasser Äthylenoxyd unter Umschütteln ein und läßt 24 Stunden stehen; dann schüttelt man portionenweise mit 300 ccm Chloroform aus, trocknet die Lösung über geglühtem Natriumsulfat, destilliert das Chloroform in Vacuo ab und läßt im Exsiccator stehen. Der neue Stoff erstarrt nach einiger Zeit und sublimiert im Vakuum von 12 mm sehr langsam. Eisblumenartige Krystalle, welche sehr hygroskopisch sind, aus Chlorammonium Ammoniak frei machen, löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

0,0629 g Subst.: 0,0951 g CO_2, 0,0425 g H_2O. — 0,0839 g Subst.: 23,1 ccm N (751 mm, 19°).

$C_3H_6ON_2$	Ber. C 41,8	H 7,0	N 32,5
	„ 41,2	„ 7,5	„ 31,8.

Denselben Stoff erhält man in Gestalt seines Chlorhydrates nach Fromm und Honold und in Gestalt des Bromhydrates nach Gabriel. In beiden Fällen wurde das freie Amidoxa-

[1]) J. 1879, 333.

[2]) B. 3, 896 (1870); Wheeler u. Jamieson, J. of. biol. Chem. 4, 111 (1908) und Schenck, Ar. 247, 470 u. 479 (1909).

[3]) A. 110, 125 (1859).

Digitized by Google

zolin nicht isoliert, sondern in Gestalt des Benzoates oder Pikrates indentifiziert.

2(μ)-Dibenzoylamido-oxazolin (VII). Entsteht aus dem Oxazolin durch dauerndes Schütteln Alkali und Benzoylchlorid, schmilzt den Angaben von Fromm und Honold entsprechend bei 165°.

0,1063 g Subst.: 8,9 ccm N (753 mm, 19°).

$C_{17}H_{17}O_2N_3$ Ber. 9,5 Gef. N 9,6.

2(μ)-Amido-oxazolin-pikrat. Aus wäßrigen Lösungen des essigsauren Oxazolins mit gesättigter Pikrinsäurelösung. Gelbe, spitze Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 187°.

0,0976 g Subst.: 18,9 ccm (752 mm, 17°).

$C_9H_9O_8N_5$ Ber. 22,2 Gef. 22,5.

Chlorhydrat. Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in die Lösung des reinen Amido-oxazolins in absolutem Äther. Lange, spitze Nadeln.

0,1550 g Subst.: 0,1795 g AgCl.

$C_5H_7ON_3Cl$ Ber. HCl 29,7 Gef. HCl 29,4.

Das zugehörige Golddoppelsalz bildet derbe Krystalle.

0,0559 g Subst.: 0,0259 g Au.

$C_5H_7ON_3Cl_4Au$ Ber. Au 46,2 Gef. 46,3.

2(μ)-*Oxy-oxazolin-benzoat* (Benzoat von III oder IV).

Versetzt man die schwach salzsaure Lösung des Amido-oxazolins mit der äquimolekularen Menge Kaliumnitrit, so entwickelt sich langsam Stickstoff und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. Nach 3—4 Tagen wird auf dem Wasserbade eingedampft und neben Kochsalz ein gelbes Öl erhalten, welches beim Aufnehmen mit Alkali und Schütteln mit Benzoylchlorid das genannte Benzoat liefert. Weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 168°.

0,0987 g Subst.: 0,2279 g CO_2, 0,0450 g H_2O. — 0,1268 g Subst. 8,05 ccm N (752 mm, 16°).

$C_{10}H_9O_2N$	Ber. C 62,8	H 4,7	N 7,5
	Gef. „ 62,9	„ 5,1	„ 7,4.

2(μ)-*Diamino-oxazolidin* (Guanidoäthylalkohol, IX).

Die Anlagerung von freiem Ammoniak an die freie Oxazolinbase gelingt nicht, weder bei niederer noch bei höherer Temperatur, ja auch nicht im Einschlußrohre.

Digitized by Google

Läßt man dagegen Ammoniakgas auf das Chlorhydrat der Oxazolinbase in alkoholischer Lösung einwirken, oder läßt man eine alkoholische Lösung des freien Amido-oxazolins mit Chlorammonium einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich das Chlorhydrat der in der Überschrift genannten Base, welches in allen Verhältnissen in Alkohol und Wasser löslich, aus der verdunstenden Lösung verunreinigt mit Salmiak erhalten wird. Durch wiederholtes Aufnehmen mit absolutem Alkohol von der Verunreinigung befreit, krystallisiert es langsam aus der verdunstenden Lösung im Vakuum über Schwefelsäure.

0,1615 g Subst.: 0,1626 g AgCl.

$C_5H_{10}ON_3Cl$ Ber. HCl 26,1 Gef. HCl 25,6.

Tribenzoylderivat (IXa). Aus dem eben beschriebenen Stoffe durch Benzoylchlorid und Natronlauge, von **Fromm und Honold** bereits dargestellt.

0,0937 g Subst.: 3 ccm N (752 mm, 16°).

$C_{26}H_{21}O_4N_3$ Ber. 10,4 Gef. 10,3.

2(μ)-Methyldiamino-oxazolidin (entspr. IX).

Äquimolekulare Mengen von salzsaurem Methylamin und Amidooxazolin, letzterer Stoff in geringen Überschuß, werden in alkoholischer Lösung 3 Stunden unter Druck auf 60° erwärmt. Man verdampft auf dem Wasserbade und stellt das zurückbleibende Öl in den Exsiccator, wo es nach 2 Tagen erstarrt. Die Krystalle befreit man mit Äther von dem überschüssigen Oxazolin und trocknet das Chlorhydrat zum konstanten Gewicht.

0,2902 g Subst.: 0,2701 g AgCl.

$C_4H_{12}ON_3Cl$ Ber. HCl 23,7 Gef. HCl 23,6.

Tetrabenzoylderivat. Aus der vorhergehenden Substanz durch Benzoylchlorid und Natronlauge. Schleimiger Stoff, der unter Alkohol fest wird. Glänzende Tafeln aus Alkohol, unlöslich in Äther, Schmelzp. 149°.

0,1480 g Subst.: 10,5 ccm N (751 mm, 21°). — 0,0902 g Subst.: 0,2381 g CO_2, 0,0409 g H_2O.

$C_{32}H_{27}ON_3$	Ber. C 72,0	H 5,1	N 7,8
	Gef. „ 72,0	„ 5,0	„ 8,1.

Disulfonat. Aus der Base mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge durch 10stündiges Schütteln. Blättchen aus viel Alkohol, die bei 168° erweichen und bei 185° schmelzen.

Digitized by Google

0,0877 g Subst.: 0,1642 g CO_2, 0,043 g H_2O. — 0,0863 g Subst.: 7,2 ccm N (752 mm, 17°). — 0,1064 g Subst.: 0,119 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{22}O_8N_2S_2$	Ber. C 50,8	H 5,4	N 9,8	S 15,0
	Gef. „ 51,0	„ 5,5	„ 9,7	„ 15,3.

Glycerinabkömmlinge und Natriumcyanamid.

(Von *L. Pirk.*)

2-Amino-5-chlormethyloxazolin (XI).

Zu einer eiskalten Lösung von 100 g Dinatriumcyanamid in 500 ccm Wasser läßt man unter Kühlen und Schütteln 128 g Dichlorhydrin (oder 100 g Epichlorhydrin) zufließen. Nach 24 Stunden erhält man oft zentimeterlange Nadeln in einer Ausbeute von 48 g. Denselben Stoff erhält man aus Mononatriumcyanamid. Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 142°. Eine starke Base, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und unter Verwendung von Methylorange mit $^n/_{10}$-Salzsäure titriert werden kann:

0,1921 g Subst. verbrauchten 14,14 ccm der Normallösung; berechnet 14,27 ccm. — 0,1391 g Subst.: 0,1810 g CO_2, 0,068 g H_2O. — 5,661 mg Subst.: 0,994 ccm N (762 mm, 19°). — 0,1178 g Subst.: 0,1251 g AgCl.

$C_4H_7ON_2Cl$	Ber. C 35,67	H 5,24	N 20,82	Cl 26,36
	Gef. „ 35,49	„ 5,47	„ 20,58	„ 26,27.

Das Chlorhydrat der Base, krystallisiert, ist aber so zersetzlich, daß es nicht gelungen ist, es analysenrein zu erhalten, das Pikrolonat schmilzt bei 213°, das *Pikrat* bildet gelbe Krystalle aus Wasser, Schmelzp. 193—194°.

5,354 mg Subst.: 0,86818 ccm N (746 mm, 17°).

$C_{10}H_{10}O_8N_5Cl$	Ber. N 19,30	Gef. 18,78.

Dibenzoat. Aus der eben erwähnten Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 146—147°.

0,0686 g Subst.: 0,1586 g CO_2, 0,0297 g H_2O. — 4,453 mg Subst.: 0,30576 ccm N (748 mm, 16°).

$C_{18}H_{15}O_3N_2Cl$	Ber. C 63,04	H 4,41	N 8,19
	Gef. „ 63,05	„ 4,84	„ 7,98.

2-Amino-5-brommethyl-oxazolin (entspr. XI).

Allylharnstoff stellt man am besten nicht nach den Angaben von Andreasch durch Entschwefelung von Thiosinamin, sondern durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Allylaminsulfat dar. Das Allylamin erhält man gut nach dem von Gabriel[1]) angegebenen Verfahren. Den in

[1]) B. **30**, 1124 (1897).

Digitized by Google

der Überschrift genannten Stoff erhält man übrigens genau nach den von Andreasch gegebenen Vorschriften; er schmilzt den Angaben des ersten Forschers entsprechend bei 120°, sein Bromhydrat bei 158°.

2-Amino-5-thiokresylmethyl-oxazolin.

Äquivalente Lösungen von einerseits der eben beschriebenen Brombase oder der Chlorbase XI und anderseits Thiokresolnatrium, beide in 50-proc. Alkohol, werden vereinigt und unter Rückfluß 1 Stunde gekocht. Krystalle aus viel heißem Wasser, Schmelzp. 148,5°, unlöslich in Äther und Benzin, löslich in Alkohol, Eisessig in der Kälte und in den anderen organischen Mitteln in der Hitze.

Die Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel wurden mit einer aus der Chlorbase dargestellten Substanz, die des Stickstoffs mit solcher aus der Brombase vorgenommen.

0,092 g Subst.: 0,2015 g CO_2, 0,0527 g H_2O. — 0,1637 g Subst.: 0,1714 g $BaSO_4$. — 3,254 mg Subst.: 0,3557 ccm N (753 mm, 16°).

$C_{11}H_{14}ON_2S$	Ber. C 59,41	H 6,35	S 14,43	N 12,61
	Gef. „ 59,73	„ 6,41	„ 14,38	„ 12,79.

2-Amino-5-aminomethyl-imidazolin-tetrabenzoat (Benzoat von XIII).

Je 5 g der Chlorbase XI und Chlorammonium werden mit 20 ccm Alkohol in der Druckflasche auf dem Wasserbade 2—3 Stunden auf 60—80° erhitzt. Man filtriert von ungelöstem Chlorammonium ab und dampft ein. So erhält man ein grünliches Öl, welches bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, aber mit Benzoylchlorid und Natronlauge das Tetrabenzoat liefert. Der Stoff krystallisiert aus heißem Alkohol, schmilzt rein bei 183,5°, ist in Äther unlöslich, in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1178 g Subst.: 0,3113 g CO_2, 0,0526 g H_2O. — 4,411 mg Subst.: 0,40768 ccm N (739 mm, 15°). — 0,1236 g gaben in 10 g Naphthalin eine Depression von 0,15°.

$C_{32}H_{26}O_4N_4$	Ber. C 72,5	H 4,9	N 10,5	M 530
	Gef. „ 72,07	„ 5,01	„ 10,65	„ 559.

2-Amino-5-oxymethyl-oxazolin-tribenzoat (Benzoat von XIV).

Eiskalte Lösungen von 20 g Natriumcyanamid in 50 ccm Wasser werden entweder mit 20 g Glycerinmonochlorhydrin oder mit 14 g Glycid unter Kühlung versetzt. Die alkalische Entstehungsflüssigkeit bleibt 12 Stunden stehen und wird dann mit Benzoylchlorid geschüttelt. Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 130°, unlöslich in Wasser und Äther. Äußerst schwer verbrennliche Substanz, deren Kohlenstoffwerte bisher nicht zur Übereinstimmung gebracht werden konnten.

Digitized by Google

3,313 mg Subst.: 0,18914 ccm N (742 mm, 18°).

$C_{25}H_{30}O_5N_2$ Ber. N 6,55 Gef. N 6,53.

Platindoppelsalz. Die im vorhergehenden Abschnitt erwähnte Entstehungsflüssigkeit wird mit 20-proc. Salzsäure angesäuert, eingedampft und durch mehrmaliges Aufnehmen mit Alkohol vom Kochsalz befreit. Das alkoholische Filtrat wird mit Platinchlorid gefällt. Krystallwasserfreie, rotgoldglänzende Nadeln.

0,1188 g Subst.: 0,0362 g Platin.

$C_9H_{16}O_4N_4Cl_6Pt$ Pt 30,40 Gef. 30,47.

Rundquist fand 31,32.

Natriumcyanamid und Choressigsäure.

(Von *R. Kapeller.*)

Es ist im wesentlichen gleichgültig, ob man Chloressigsäure oder ihren Ester auf Dinatriumcyanamid einwirken läßt, da der Ester in der stark alkalischen Lösung bald verseift wird. Eine etwas abweichende Reaktion erzielt man jedoch, wenn man chloressigsaures Natrium auf Mononatriumcyanamid zur Einwirkung bringt. Fügt man zu einer kalten Lösung von 8,5 g Dinatriumcyanamid in 30 ccm Wasser allmählich 9,4 g Chloressigsäure und mäßigt man die Reaktion durch Kühlung nicht zu sehr, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann orange, endlich gelbbraun und man kann nach dem Ablauf der heftigen Reaktion durch Neutralisieren mit Salzsäure die *Dicyandiamidoessigsäure* in freier Form ausfällen. Verwendet man nur die Hälfte des Dinatriumcyanamids, so erstarrt während des Kochens die Flüssigkeit unter Ausscheidung einer prachtvollen Krystallmasse von *Dicyandiamidoessigsäure-chloracetat.* Die Mutterlaugen beider Reaktionen werden mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion gegen Lackmus, jedoch nur bis zur neutralen Reaktion gegen Kongo versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit starkem, heißem Alkohol aufgenommen. Was ungelöst bleibt, ist Kochsalz und *Melidoessigsäure.* Letztere bleibt zurück, wenn man das Kochsalz mit Wasser aufnimmt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich die *Cyanamidoessigsäure* in gelblich weißen Flocken ab. Das Filtrat hiervon gibt die Weylsche Reaktion (Rotfärbung mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge) und die Jaffésche Reaktion (Rotfärbung mit Pikrinsäure und Natron-

Digitized by Google

lauge), welche vom *Hydantoin* hervorgerufen sein dürfte, da die anderen drei sauren Stoffe diese Reaktionen im reinen Zustande nicht geben.

Dicyandiamidoessigsäure (XV oder XVI).

Feines weißes Krystallpulver aus viel heißem Wasser, wenig in Wasser, fast nicht in den organischen Mitteln löslich. Kann durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniumcarbonat gereinigt werden. Fällbar durch Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, nicht durch Gerbsäure und Bleiessig. Verbindet sich mit Säuren, aber auch mit Alkalien zu Salzen, wird beim Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak, beim Kochen mit Anilin unter Abspaltung von Diphenylharnstoff zerstört. Zersetzungspunkt 220—240°.

0,1023 g Subst.: 0,1263 g CO_2, 0,0409 g H_2O. — 0,0640 g Subst.: 21,7 ccm N (755 mm, 17°). — 0,1213 g Subst. brauchen nach Kjeldahl 36,18 ccm $^n/_{10}$-HCl.

$C_4H_6O_2N_4$	Ber. C 33,80	H 4,22	N 39,44	
	Gef. „ 33,68	„ 4,47	„ 39,65,	39,39.

Chlorhydrat. Aus Dicyandiamidoessigsäure und konz. Salzsäure. Dicke, weiße, glänzende Krystalle aus verdünnter Salzsäure, welche beim Kochen mit Wasser dissoziieren und freie Dicyandiamidoessigsäure ausscheiden. Schmelzpunkt des Chlorhydrates 205°.

0,0892 g Subst.: 0,0886 g CO_2, 0,0320 g H_2O. — 0,0629 g Subst.: 16,8 ccm N (757 mm, 16°). — 0,1006 g Subst.: 0,0810 g AgCl.

$C_4H_7O_2N_4Cl$	Ber. C 26,90	H 3,92	N 31,37	Cl 19,88	
	Gef. „ 27,1	„ 4,01	„ 31,42	„ 19,91.	

Sulfat. Man versetzt eine Lösung der Dicyandiamidoessigsäure in verdünnter Schwefelsäure mit Alkohol. Nadeln. Schmelzp. 188° aus schwefelsäurehaltigem Wasser.

0,0736 g Subst.: 0,0680 g CO_2, 0,0252 g H_2O. — 0,0524 g Subst.: 13,1 ccm N (758 mm, 16°). — 0,0745 Subst.: 0,0460 g $BaSO_4$.

$C_8H_{14}O_6N_8S$	Ber. C 25,13	H 3,67	N 29,32	S 8,37
	Gef. „ 25,21	„ 3,83	„ 29,45	„ 8,48.

Tetroxalat, $C_4H_6O_2N_4(HOOC.COOH)_2$. Man löst die beiden Komponenten in Wasser und fällt mit starkem Alkohol. Weißes Krystallpulver, Schmelzp. 183°, in Wasser wie alle Säuresalze dissoziierbar.

0,0953 g Subst.: 0,1029 g CO_2, 0,0293 g H_2O. — 0,0692 g Subst.: 10,7 ccm N (741 mm, 22°).

Digitized by Google

$C_6H_{10}O_{10}N_4$	Ber. C 29,81	H 3,10	N 17,40
	Gef. „ 29,46	„ 3,44	„ 17,45.

Pikrat. Feine, citronengelbe Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 195°.

0,0748 g Subst.: 16,6 ccm N (754 mm, 14°).

$C_{10}H_9O_9N_7$	Ber. N 26,41	Gef. N 26,19.

Platinchloriddoppelsalz, gelbe, dicke Krystalle, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, Zersetzungsp. 220—240°. Phosphorwolframat, glitzernde Nadeln aus heißem Wasser. Phosphormolybdat, gelbe, derbe Krystalle. Chloracetat, Blätter, leicht löslich in Wasser, Schmelzp. 192°. Phosphat, Nadeln, Schmelzp. 196°. Nitrat, lange, weiße Nadeln. Dicyandiamidoessigsaures Natrium, fällt aus der mit Natronlauge neutralisierten, wäßrigen Lösung durch Alkohol in weißen, verfilzten Nadeln aus.

Tribenzoylverbindung (abgeleitet von XVI.)

1 g Dicyandiamidoessigsäure wird in Pyridin mit 1,8 g Benzoylchlorid versetzt. Nach der lebhaften Reaktion filtriert man vom Pyridinchlorhydrat ab und fällt mit Wasser ein braunes Öl, welches beim Verreiben mit Äther erstarrt. Bräunliche Krystalle, die sich bei 196° zersetzen und bei 202° unter Rotfärbung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Äther.

0,0788 g Subst.: 0,1905 g CO_2, 0,0296 g H_2O. — 0,0619 g Subst.: 6,8 ccm N (746 mm, 23°).

$C_{25}H_{18}O_5N_4$	Ber. C 66,08	H 3,96	N 12,34
	Gef. „ 65,95	„ 4,20	„ 12,44.

Löst man das Benzoat in konz. Schwefelsäure und schlägt man die Lösung mit Wasser nieder, so entsteht eine neue, noch nicht näher untersuchte Verbindung.

Verseifung der Cyanguanidoessigsäure.

1. Mit konz. Salzsäure im Rohr. Gewogene Mengen wurden mit konz. Salzsäure im Rohr 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, davon der zehnte Teil abpipettiert, mit Ätzbaryt alkalisch gemacht und das frei gewordene Ammoniak im Luftstrom in gemessene Mengen $^n/_{10}$-HCl getrieben. Der Überschuß der Salzsäure wurde titrimetrisch bestimmt.

2,1568 g Subst. verbrauchten 259,5 g $^n/_{10}$-Salzsäure. — 1,005 g Subst. verbrauchen 125,4 g $^n/_{10}$-Salzsäure.

Ber. für 2 Atome N 18,72 Gef. N 16,89, 17,55.

2. Mit Ätzbaryt. Dicyandiamidoessigsäure wird mit überschüssigem Ätzbaryt bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Man filtriert vom ausgeschiedenen Bariumcarbonat ab. Das Filtrat wird mit CO_2 gesättigt, abermals filtriert und eingedampft. Dabei scheidet sich nicht ganz reine *Guanidoessigsäure* ab. Analyse derselben s. u.

Digitized by Google

0,2401 g Subst.: 0,442 g $BaCO_3$.

Ber. für 1 Atom C 8,45 Gef. C 11,18.

3. **Mit Natronlauge.** Die Verseifung verläuft rasch beim Kochen und führt bis zum *Glykokoll*, welches als Kupferverbindung isoliert wurde.

Cyanhydantoinsäure (XVII).

1. 4 g Dicyandiamidoessigsäure werden mit 5 g Natriumnitrit (Überschuß) und verdünnter Salzsäure versetzt. Es tritt lebhafte Stickstoffentwicklung ein und es scheidet sich eine weiße, gut krystallisierende Substanz aus. Glitzernde Blättchen aus heißem Wasser, löslich in Natronlauge. Schmelzp. 260°. Ausbente 2,8 g.

2. Cyanguanidoessigsäure wird mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler einige Stunden gekocht. Es scheiden sich schöne Krystalle derselben Substanz vom Schmelzp. 260° ab.

0,0836 g Subst.: 0,1021 g CO_2, 0,0281 g H_2O. — 0,098 g Subst.: 25,5 ccm N (747 mm, 23°).

$C_4H_5O_3N_3$	Ber. C 33,57	H 3,49	N 29,37
	Gef. „ 33,31	„ 3,76	„ 29,49.

Melidoessigsäure.

Bereits von Drechsel dargestellt.[1]) Darstellung s. o., schwer löslich in Wasser. Zersetzungsp. 240—260°. Bildet beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure das Chlorhydrat.

0,0569 g Subst.: 19,1 ccm N (744 mm, 20°).

$C_5H_9O_2N_6Cl$ Ber. N 38,09 Gef. 38,28.

Cyanamidoessigsäure.

Wird aus der oben erwähnten alkoholischen Lösung gewonnen, welche sich bei der Gewinnung der Dicyandiamidoessigsäure und der Melidoessigsäure ergibt, entsteht aber in etwas besserer Ausbeute bei der Einwirkung gleicher Moleküle von chloressigsaurem Natron und Mononatriumcyanamid in wäßriger Lösung auf dem Wasserbade. Aus dem erkaltenden Alkohol scheidet sich die Cyanamidoessigsäure in Öltröpfchen ab, welche bei der Behandlung mit Äther und darauf folgendem Verweilen im Exsiccator erstarren. Weiße Flocken aus ab-

[1]) J. pr. (2) 11, 332 (1875).

Digitized by Google

sulutem Alkohol, die sich an der Luft bräunen und zerfließen. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Zersetzungspunkt zwischen 230 und 265°.

Die neue Säure wird beim Eindampfen sowohl mit Mineralsäuren als auch mit Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak verseift, sie gibt mit Kupferacetat einen hellblauen, mit Sublimat einen weißen, mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag, mit Phosphorwolframsäure eine weiße Fällung, aus der sie nach dem Verfahren von van Slyke[1]) wiedergewonnen werden kann. Mit Benzoylchlorid und Pyridin entsteht ein öliges Benzoat, welches nicht näher charakterisiert werden konnte; beim Kochen mit Anilin erhält man Diphenylharnstoff. Trotz der schwierigen Darstellung gelang es, eine kleine Menge zur Analyse zu bringen.

0,0695 g Subst.: 0,0910 g CO_2, 0,0256 g H_2O. — 0,044 g Subst.: 10,4 ccm N (750 mm, 24°).

$C_3H_4O_2N_2$	Ber. C 36,00	H 4,00	N 28,00
	Gef. „ 35,72	„ 4,12	„ 28,10.

Guanidoessigsäure.

4,88 g Glykokollchlorhydrat werden in Wasser gelöst und mit 3,7 g Natriumcyanamid in wäßriger Auflösung versetzt. Es tritt Erwärmung und Verfärbung ein. Hierauf fügt man noch 3 ccm konz. Salzsäure hinzu und läßt über Nacht stehen. Es krystallisieren feine Nadeln der Base aus in 55 Proc. der theoretischen Ausbeute.

0,0927 g Subst.: 29,2 ccm N (732 mm, 17°).

$C_3H_7O_2N_3$	Ber. N 35,89	Gef. 35,71.

Das Chlorhydrat schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur bei 191°, das Pikrat bei 199°.[2])

Dargestellt durch Verseifung der Cyanguanidoessigsäure mit Ätzbaryt.

0,1023 g Subst.: 30,7 ccm N (752 mm, 18°).

$C_3H_7O_2N_3$	Ber. N 35,89	Gef. N 34,83.

Nicht ganz rein erhalten. Schmelzpunkt des Chlorhydrates 186°.

Das Chlorhydrat entsteht endlich beim Stehenlassen einer wäßrigen Lösung von 0,3 g Cyanamidoessigsäure und 1,2 g Salmiak. Gelblichweiße, kugelige Krystalle, welche sich zwischen 220 und 250° zersetzen.

Das Pikrat schmilzt übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur bei 199°, das Chlorhydrat ebenso bei 191°.

0,0795 g Subst.: 19,3 ccm N (751 mm, 22°).

$C_3H_8O_2N_3Cl$	Ber. N 27,36	Gef. N 27,29.

---

[1]) J. of Biol. Chem. 22, 284 (1915).

[2]) Giorn. Farm. Chim. 51, 241; H. 48, 430 (1906).

Digitized by Google

Methylguanidin.

6,4 g Mononatriumcyanamid und 13,4 g Methylaminchlorhydrat werden in 40 ccm Wasser 10 Stunden lang am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Während des Siedens scheiden sich gelbe Flocken aus[1]), von denen abfiltriert wird. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Aus dem Alkohol krystallisiert zunächst Methylaminchlorhydrat, dann das sehr zerfließliche *Methylguanidinchlorhydrat* aus. Der Stoff reduziert den Angaben in der Literatur entsprechend saure Permanganatlösung und liefert mit Aluminiumsulfat und Eisenchlorid Fällungen, welche im Überschuß löslich sind. Zur Analyse wurde das zerfließliche Chlorhydrat in weniger hygroskopische Salze übergeführt.

Pikrat. Aus dem Chlorhydrat durch Pikrinsäurelösung. Die eigelbe und die orangefarbige Form dieses Pikrates sind nach Cordier[2]) syn- und anti-Form derselben Substanz. Die orangefarbige Modifikation, welche nach Gulewitsch[3]) nur in geringer Menge auftreten soll, entsteht fast ausschließlich, wenn man sehr rasch aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 200°.

0,0828 g Subst.: 19,9 ccm N (741 mm, 18°).

$C_8H_{10}O_7N_6$ Ber. N 27,81 Gef. N 27,97.

Nitrat. Methylguanidinchlorhydrat wird erst mit der berechneten Menge Natronlauge versetzt und dann mit Salpetersäure aufgekocht. Schöne lange Nadeln aus salpetersäurehaltigem Wasser.

0,0328 g Subst.: 11,7 ccm N (741 mm, 14°).

$C_2H_6O_3N_4$ Ber. N 41,17 Gef. N 41,37.

---

[1]) Vgl. Tatarinow, J. 1879, 333. [2]) C. 1906 I, 340.
[3]) J. pr. (2) 47, 473 (1893).

Digitized by Google

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 4- und 1-Phenylthiosemicarbazid;

von *Emil Fromm* und *Alfred Trnka.*

(Eingelaufen am 19. Januar 1925.)

Fromm, Soffner und Frey[1]) haben Benzoylchlorid auf das 4-o-Tolylthiosemicarbazid und das 4-o-Anisylthiosemicarbazid einwirken lassen. Es war vorauszusehen, daß die beiden o-substituierten Thiosemicarbazide sich analog verhalten würden. Dies war auch der Fall, solange Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann angewendet wurde; in diesem Falle entstanden beide Male Tetrabenzoate. Dies war abermals der Fall, wenn Benzoylchlorid in Chloroformlösung angewendet wurde; in diesem Falle entsteht beide Male ein Monobenzoat. Überraschenderweise verhalten sich jedoch die beiden analog konstituierten Thiosemicarbazide verschieden gegen kochendes unverdünntes Benzoylchlorid. Während 4-o-Anisylthiosemicarbazid mit Benzoylchlorid nur Salzsäure und Wasser abspaltet und in das Thioanisylphenyltriazol übergeht:

$$C_8H_{11}N_3SO + C_6H_5COCl = C_{15}H_{13}ON_3S + HCl + H_2O,$$

reagiert das 4-o-Tolylthiosemicarbazid unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, Salzsäure und *Hydrazin* nach den folgenden beiden Gleichungen:

a) $2\,C_8H_{11}N_3S + 2\,C_6H_5COCl = C_{30}H_{24}O_2N_4S + H_2S + H_2N.NH_2 + HCl,$

b) $2\,C_8H_{11}N_3S + C_6H_5COCl = C_{23}H_{20}N_4SO + H_2S + H_2N.NH_2 + HCl.$

Dieses für so ähnliche Verbindungen überraschende Ergebnis gab die Veranlassung, das Verhalten des 4- und 1-Phenylthiosemicarbazids — als der einfachsten Vertreter der substituierten Thiosemicarbazide — gegen Benzoylchlorid festzustelllen.

Um einen Einblick in die Art des Benzoylierungsvorganges zu gewinnen, wurden nach der Reihe die Methode von Schotten-Baumann, Benzoylierung unter Hinzufügung von Chloroform und direktes Einwirken des Säurechlorids auf das Thiosemi carbazid ohne Verdünnungsmittel vorgenommen.

[1]) A. **434**, 285 (1923).

Digitized by Google

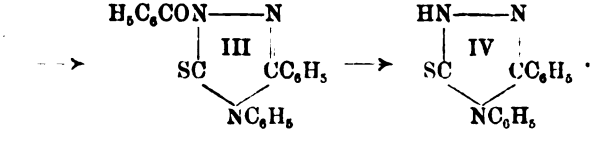
Benzoyliert man das 4-Phenylthiosemicarbazid nach Schotten-Baumann, so erhält man ein Tetrabenzoat

I $(COC_6H_5)_2N:N(COC_6H_5).CS.N(COC_6H_5)C_6H_5$,

das durch sein gutes Krystallisationsvermögen — ohne Zersetzungsprodukte zu ergeben —, sich von den beiden analogen o-Tolyl- und o-Anisyltetrabenzoaten der oben erwähnten Arbeiten unterscheidet.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Thiosemicarbazid unter Hinzufügung von Chloroform als Verdünnungsmittel sind zwei Reaktionsprodukte isoliert worden, nämlich das Benzoylderivat des Diphenylimidothiobiazolins VI (Konstitutionsbeweis erfolgt unten) und ein Dibenzoat des Thiosemicarbazids. Von den vier möglichen Formeln ist der Formel II die größte Wahrscheinlichkeit zuzubilligen, da sich der Stoff mit Benzaldehyd nicht kondensiert, daher kein primäres Amin sein kann, und der Übergang des Dibenzoates durch Kochen mit verdünnten Alkalien in das Diphenylthiotriazol IV wie folgt formuliert werden dürfte:

II $(COC_6H_5)HN.N(COC_6H_5).CS.NHC_6H_5$



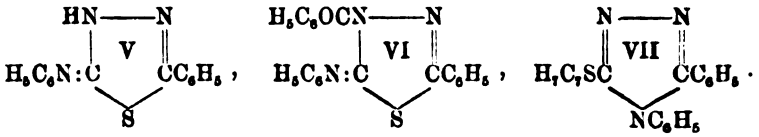
Die Versuche, das Dibenzoat durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid zur Anhydrisierung zu zwingen, schlugen fehl. Auch ist es nicht gelungen, durch Kochen mit Bleioxydnatron eine Abspaltung des Schwefels und Zerstörung des Moleküls herbeizuführen.

Behandelt man das 4-Phenylthiosemicarbazid mit Benzoylchlorid ohne Verdünnungsmittel, wie dies schon Pulvermacher[1]) getan hat, so erhält man wie er nur die beiden von Marckwald und Bott[2]) aufgeklärten Stoffe.

Der einen der beiden Verbindungen, die durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid erhalten wurde, erkennen die genannten Autoren die Strukturformel des Diphenylimidothiobiazolins V zu

[1]) B. 26, 2812 (1893); 27, 615 (1894). [2]) B. 29, 2914 (1896).

Digitized by Google



und begründen dies damit, daß der Stoff basischen Charakter aufweist, ein Acetyl- und ein Nitrosoderivat ergibt.

Die Richtigkeit dieser Formel konnte neuerlich dadurch erwiesen werden, daß durch Kochen des Thiobiazolins mit Bleioxydnatron keine Abscheidung von Bleisulfid erzielt wurde, eine Überführung in ein Benzylderivat sich nicht durchführen ließ und die Benzoylierung die Überführung in das Benzoyldiphenylimidothiobiazolin VI ergab.

Die Bildung dieser Verbindung wurde bereits bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Thiosemicarbazid nach der Chloroformmethode erwähnt.

Der zweite von Marckwald und Bott durch Behandlung des Benzoylphenylthiosemicarbazids mit Benzoylchlorid unter Wasserabspaltung erhaltene Stoff wird von ihnen als *Diphenylimidobiazolylmercaptan* (*Diphenylthiotriazol*) IV aufgefaßt. — In analoger Weise konnte auch aus dem Monobenzoat des Anisylthiosemicarbazids der Arbeit Fromm und Frey[1]) das entsprechende Triazol durch Wasserabspaltung erhalten werden, wie bereits einleitend bemerkt wurde.

Das Diphenylthiotriazol kann nach Freund[2]) durch Erhitzen des Benzoylphenylthiosemicarbazids über den Schmelzpunkt, am einfachsten jedoch, wie festgestellt werden konnte, durch Kochen dieses Stoffes mit verdünnten Alkalien dargestellt werden.

Die Richtigkeit der von den genannten Autoren angegebenen Strukturformel wurde durch die Überführung der Verbindung in das Benzylderivat VII und in das Benzoylderivat III erwiesen.

Vergleicht man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen von Fromm, Soffner und Frey[2]), so findet man, daß sich das 4-Phenylthiosemicarbazid ähnlich wie das o-Anisylthiosemicarbazid verhält, während das o-Tolylthiosemicarbazid

[1]) A. **434**, 285 (1923). [2]) B. **29**, 2483 (1896).

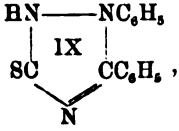
Digitized by Google

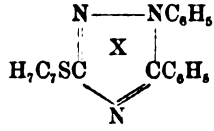
trotz seiner Ähnlichkeit mit den genannten Thiosemicarbaziden wesentliche Abweichungen aufweist.

Behandelt man das 1-Phenylthiosemicarbazid nach der Methode von Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid, so erhält man ein Monobenzoat. Da dieses mit salpetriger Säure Stickstoff entwickelt, ist von den drei möglichen Strukturformeln diejenige auszuschließen, bei der keine freie NH_2-Gruppe vorkommt. Von den beiden übrigen ist der Formel

VIII $C_6H_5(COC_6H_5)N.NH.CS.NH_2$

der Vorzug einzuräumen, da dem durch Wasserabspaltung unter dem Einflusse von verdünnten Alkalien daraus entstehenden Monoanhydroprodukte die Struktur IX





zuerkannt werden mußte.

IX ist beständig gegen Säuren und Alkalien und in letzteren löslich dank einer Sulfhydrylgruppe, welche sich durch Benzylieren nachweisen läßt (X).

Das Benzoylderivat, abgeleitet von IX, kann auch aus 1-Phenylthiosemicarbazid in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Benzoylchlorid gewonnen werden, wenn man die Lösung durch rasches Benzoylieren heiß werden läßt.

Beim Kochen des Benzoylderivates mit Alkali bei Gegenwart von Benzylchlorid wird der Benzoesäurerest abgespalten und das Triazol in der tautomeren Thioenolform benzyliert, so daß also X entsteht.

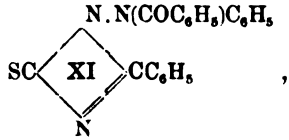
Erhitzt man das 1-Phenylthiosemicarbazid mit Benzoylchlorid in Chloroform als Verdünnungsmittel, so lassen sich aus dem Reaktionsprodukt zwei Verbindungen isolieren, welche die Zusammensetzung eines Dibenzoates und einer Dibenzoylanhydroverbindung des 1-Phenylthiosemicarbazids haben.

Von den vier möglichen Strukturformeln für das Dibenzoat ist die mit freier NH_2-Gruppe auszuschließen, da der Stoff mit salpetriger Säure keinen Stickstoff entwickelt. Durch längeres Kochen des Dibenzoats mit Alkalien geht dieses in das Mono-

Digitized by Google

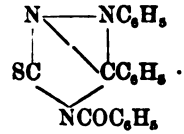
anhydroprodukt IX über, was aber durch jede der drei noch übrigen Formeln erklärt werden könnte.

Die Dibenzoylanhydroverbindung hat die gleiche Zusammensetzung, wie das Benzoylderivat von IX, ist aber mit ihm nicht identisch und wird demnach wohl den Formeln XI oder XII entsprechen:



,

XII



.

Von diesen Strukturmöglichkeiten möge der Formel XI der Vorzug gegeben werden, weil der Stoff durch verdünntes alkoholisches Kali quantitativ in das Dibenzoat überzuführen ist. Aus dieser Verbindung aber kann allein das Dibenzoat

XIII $C_6H_5(COC_6H_5)N.NH.CS.NH(COC_6H_5)$

entstehen, während aus XII drei verschiedene Dibenzoate entstehen können. Daß sich beim Erhitzen des 1-Phenylthiosemicarbazids mit Benzoylchlorid — wenn auch in Chloroformlösung — ein viergliedriger Ring bildet, wie in XI, dürfte nicht unwahrscheinlich sein. Daß dieser Ring dann schon beim schwachen Erwärmen mit Alkali gespalten wird und so das genannte Dibenzoat XIII entsteht, ist bei der Spannung in einem viergliedrigen Ring durchaus begreiflich.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 1-Phenylthiosemicarbazid ohne Verdünnungsmittel hat eine Anzahl hochbenzoylierter Stoffe ergeben, die aber größtenteils in so schlechter Ausbeute rein gewonnen wurden, daß eine genaue Charakterisierung unterbleiben mußte.

4-Phenylthiosemicarbazidtetrabenzoat I.

Durch Schütteln von 4-Phenylthiosemicarbazid[1]) mit Benzoylchlorid und Natron nach Schotten-Baumann. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschen, in wenig Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt. Die Verbindung ist in Chloroform leicht, in kaltem Alkohol fast gar nicht, in heißem ziemlich schwer löslich. Sehr beständige gelbgrüne Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 148°.

[1]) Dargestellt nach Pulvermacher, B. 27, 615 (1894).

Digitized by Google

0,1094 g Subst.: 0,2875 g CO_2, 0,0454 g H_2O. — 0,1055 g Subst.: 7,1 ccm N (11°, 743 mm). — 0,1218 g Subst.: 0,0497 g $BaSO_4$.

$C_{35}H_{25}O_4N_3S$	Ber.	C 72,04	H 4,29	S 5,49	N 7,20
	Gef.	„ 71,70	„ 4,64	„ 5,60	„ 7,91.

4-Phenylthiosemicarbaziddibenzoat II.

4-Phenylthiosemicarbazid wird mit einem Überschuß von Benzoylchlorid übergossen, wobei Selbsterwärmung und Grünfärbung eintritt. Nach kurzem Kühlen wird etwa die 4 fache Menge Chloroform hinzugefügt und hierauf am Rückflußkühler 1—2 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten läßt man das Chloroform an der Luft verdunsten, reinigt das Reaktionsprodukt mit verdünntem Alkali und Wasser, verreibt mit wenig Alkohol und filtriert ab. Um das Dibenzoat von dem gleichzeitig daneben entstehenden Dibenzoylanhydroprodukt VI zu trennen, wird mit wenig Alkohol in der Hitze extrahiert, wobei VI völlig in Lösung geht, während das Dibenzoat zurückbleibt. Lichtgelbe Krystalle aus viel Alkohol, in Wasser unlöslich. Schmelzpunkt 195°. Das Dibenzoat ist gegen Acetylchlorid und Benzoylchlorid sowohl in der Kälte als auch in der Hitze äußerst beständig, wird jedoch durch Kochen mit verdünnten Alkalien in das Thiodiphenyltriazol IV übergeführt. Benzaldehyd gibt kein Kondensationsprodukt. Selbst bei stundenlangem Kochen mit Bleioxydnatron wird kein Bleisulfid gebildet.

0,0988 g Subst.: 0,2428 g CO_2, 0,0402 g H_2O. — 0,0778 g Subst.: 7,9 ccm N (13°, 740 mm). — 0,1111 g Subst.: 0,0690 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{17}O_2N_3S$	Ber.	C 67,20	H 4,53	N 12,20	S 8,53
	Gef.	„ 67,04	„ 4,55	„ 11,80	„ 8,53.

Diphenylimidothiobiazolin V.

Entsteht nach Pulvermacher[1]) und nach Marckwald und Bott.[2]) Das Thiobiazolin ist infolge seines basischen Charakters in Alkalien unlöslich, geht jedoch nach mehrstündigem Kochen mit diesen allmählich in das Thiodiphenyltriazol IV über. Beim Erhitzen mit Bleioxydnatron ist keine Abscheidung von Bleisulfid wahrgenommen worden. Benzylchlorid in alkalischer Lösung gibt kein Benzylderivat.

0,0590 g Subst.: 0,1436 g CO_2, 0,0258 g H_2O.

$C_{14}H_{11}N_3S$	Ber.	C 66,40	H 4,35
	Gef.	„ 66,39	„ 4,89.

Diphenylimidothiobiazolinbenzoat VI.

Diphenylimidothiobiazolin wird mit einem Überschuß von Benzoylchlorid kurze Zeit erhitzt, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit Alkali verrieben und hierauf wie gewöhnlich gereinigt. Nach dem Verreiben mit Alkohol wird umkrystallisiert. Prächtig glitzernde Blättchen

[1]) B. 27, 615 (1894). [2]) B. 29, 2914 (1896).

Digitized by Google

aus Alkohol, Schmelzp. 184°. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol wenig, in heißem sehr leicht löslich. Das Benzoylderivat entsteht auch bei der Chloroformmethode neben dem Dibenzoat II, wie schon bei diesem erwähnt worden ist.

0,0998 g Subst.: 0,2590 g CO_2, 0,0449 g H_2O. — 0,0863 g Subst. 9,05 ccm N (12°, 732 mm). — 0,1046 g Subst.: 0,0698 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{16}ON_3S$	Ber.	C 70,59	H 4,20	N 11,76	S 8,96
	Gef.	„ 70,80	„ 5,03	„ 12,10	„ 9,17.

3-Thio-4,5-diphenyl-1,2,4-triazol IV.

(Diphenylimidobiazolylmercaptan.)

Entsteht nach **Pulvermacher**[1]), nach **Marckwald und Bott**[2]), nach **Freund**[3]) und wenn man 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid[3]) mit verdünnten Alkalien kocht. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt das Thiotriazol aus. Verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 287°. In Äther und kaltem Alkohol ist die Verbindung wenig, in heißem Alkohol leicht löslich.

0,0631 g Subst.: 0,1538 g CO_2, 0,0275 g H_2O.

$C_{14}H_{11}N_3S$	Ber.	C 66,40	H 4,35	
	Gef.	„ 66,49	„ 4,88.	

3-Thiobenzyl-4,5-diphenyl-1,2,4-triazol VII.

0,5 g Natrium werden in etwa 30 ccm Alkohol gelöst, hierauf 0,5 g Thiodiphenyltriazol hinzugefügt und bis zur Lösung des Stoffes schwach erwärmt. Nach dem Erkalten fügt man 0,3 g Benzylchlorid hinzu und erwärmt schwach. Es scheidet sich sofort Kochsalz ab, von dem abfiltriert wird. Beim Versetzen des Filtrats mit Wasser fällt die Benzylverbindung aus. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 165°.

0,0906 g Subst.: 0,2426 g CO_2, 0,0438 g H_2O. — 0,0900 g Subst.: 9,7 ccm N (12°, 741 mm). — 0,0856 g Subst.: 0,0589 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{17}N_3S$	Ber.	C 73,47	H 4,96	N 12.24	S 9,33
	Gef.	„ 73,05	„ 5,41	„ 12,59	„ 9,45.

3-Thio-4,5-diphenyl-1,2,4-triazolbenzoat III.

3-Thio-4,5-diphenyltriazol wird mit einem Überschuß von Benzoylchlorid kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten verreibt man mit Alkali, filtriert und wäscht das Ungelöste mit verdünnter Lauge und Wasser. Das Reaktionsprodukt wird hierauf mit Alkohol verrieben. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 164°.

---

[1]) B. 27, 615 (1894). [2]) B. 29, 2914 (1896).
[3]) B. 29, 2483 (1896).

Digitized by Google

0.0754 g Subst.: 0,1942 g CO_2, 0,0321 g H_2O. — 0,0631 g Subst.: 6,7 ccm N (17°, 747 mm). — 0,0836 g Subst.: 0,0554 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{15}ON_3S$	Ber.	C 70,59	H 4,20	N 11,76	S 8,96
	Gef.	„ 70,27	„ 4,76	„ 12,28	„ 9,10.

1-Phenylthiosemicarbazidmonobenzoat VIII.

1-Phenylthiosemicarbazid[1]) wird mit einem Überschuß von Benzoylchlorid versetzt, stark alkalisch gemacht und unter Kühlung zu Beginn der Reaktion geschüttelt. Es bildet sich eine gelbe Masse, die mit Alkohol verrieben wird. Das Benzoat wird dabei weiß. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 223°. Das Monobenzoat ist in kaltem Alkohol, Äther oder Chloroform nicht, in heißem Alkohol oder Chloroform gut löslich. Die Verbindung ist unter Anhydrisierung in verdünnten Alkalien schon in der Kälte leicht löslich, so daß die schlechten Ausbeuten bei der Benzoylierung nach der Methode von Schotten-Baumann leicht erklärlich sind. Mit salpetriger Säure entwickelt das Monobenzoat Stickstoff.

0,1010 g Subst.: 0,2286 g CO_2, 0,0466 g H_2O. — 0,0907 g Subst.: 12,3 ccm N (13°, 742 mm). — 0,0960 g Subst.: 0,0827 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{13}ON_3S$	Ber.	C 61,99	H 4,80	N 15,50	S 11,81
	Gef.	„ 61,75	„ 5,16	„ 15,80	„ 11,83.

3-Thio-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol IX.

Löst man das Benzoyl-1-phenylthiosemicarbazid in verdünntem Alkali, so erhält man eine grünliche Lösung, die kurze Zeit erwärmt und hierauf mit Salzsäure im Überschuß versetzt wird. Der ausgefallene Niederschlag wird gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Dieselbe Verbindung erhält man auch bei der Benzoylierung des Phenylthiosemicarbazids nach Schotten-Baumann, wobei nach dem Ansäuern des alkalischen Filtrats die mitausfallende Benzoesäure mit Äther ausgeschüttelt wird, während das Thiotriazol dabei ungelöst bleibt.

Die Verbindung entfärbt glatt alkoholische Jodlösung und gibt mit einem Überschuß davon gelbe Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes des Disulfids. Das Triazol ist leicht löslich in verdünnten Alkalien und gibt mit starken Alkalien die entsprechenden Salze, die sich fest abscheiden. Von Säuren wird die Verbindung nicht angegriffen. In kaltem Alkohol oder Äther ist der Stoff nicht, in heißem Alkohol leicht löslich. Er krystallisiert daraus in lichtgelb gefärbten Nadeln. Schmelzp. 188°.

0,0796 g Subst.: 0,1936 g CO_2, 0,0317 g H_2O. — 0,0845 g Subst.: 12,3 ccm N (15°, 747 mm). — 0,0724 g Subst.: 0,0684 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{11}N_3S$	Ber.	C 66,40	H 4,35	N 16,60	S 12,65
	Gef.	„ 66,35	„ 4,46	„ 16,96	„ 12,97.

[1]) Dargestellt nach Emil Fischer, A. 212, 316 (1882).

Digitized by Google

3-Thiobenzyl-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol X.

0,3 g Natrium werden in etwa 20 ccm Alkohol gelöst und dazu 0,5 g Diphenylthiotriazol gefügt. Nach erfolgter Lösung setzt man 0,25 g Benzylchlorid hinzu und erwärmt gelinde, wobei sich Kochsalz abscheidet. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Benzylderivat mit wenig Alkohol gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Schön glänzende Nadeln, Schmelzp. 100°. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich.

0,0411 g Subst.: 0,1106 g CO_2, 0,0189 g H_2O. — 0,0578 g Subst.: 6,35 ccm N (22°, 748 mm). — 0,0628 g Subst.: 0,0438 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{17}N_3S$	Ber.	C 73,47	H 4,96	N 12,24	S 9,33
	Gef.	„ 73,41	„ 5,15	„ 12,51	„ 9,58.

3-Thio-1,5-diphenyl-1,2,4-triazolbenzoat.

Thiodiphenyltriazol IX wird nach Schotten-Baumann benzoyliert und das Reaktionsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung kann man auch beim Erwärmen der alkalischen Lösung des 1-Phenylthiosemicarbazids mit einem Überschuß von Benzoylchlorid erhalten. Der Stoff ist in Alkohol oder Äther in der Wärme gut löslich. Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 139°.

0,0699 g Subst.: 0,1809 g CO_2, 0,0284 g H_2O. — 0,0542 g Subst.: 5,6 ccm N (20°, 758 mm). — 0,0680 g Subst.: 0,0459 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{15}ON_3S$	Ber.	C 70,59	H 4,20	N 11,76	S 8,96
	Gef.	„ 70,60	„ 4,55	„ 12,00	„ 9,27.

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die alkohol-alkalische Lösung der Verbindung ist die Überführung in das Thiobenzyldiphenyltriazol X leicht durchzuführen:

Eine Lösung von 0,2 g Natrium und 0,36 g Thiodiphenytriazolbenzoat in etwa 20 ccm Alkohol wird mit 0,16 g Benzylchlorid versetzt und schwach erwärmt. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und der dabei ausfallende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert.

Dibenzoylanhydroverbindung des 1-Phenylthiosemicarbazids XI.

0,35 g 1-Phenylthiosemicarbazid werden mit 12 g Benzoylchlorid übergossen und hierauf 15 g Chloroform hinzugefügt. Man erhitzt nun am Rückflußkühler, wobei anfangs heftige Reaktion und Lösung des Thiosemicarbazids eintritt. Das Erhitzen wird 3—5 Stunden fortgesetzt, das Reaktionsprodukt vom Chloroform befreit und die zurückbleibende ölige Masse mit verdünntem Alkali und Wasser gut gewaschen. Das so fester gewordene Produkt wird mit Alkohol verrieben und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Dieselbe Verbindung kann man auch aus dem 1-Phenylthiosemicarbazidmonobenzoat gewinnen, wenn man es wie oben weiter benzoyliert. Die Dibenzoylanhydroverbindung ist gelbgrün gefärbt, in kaltem Alkohol nicht, in heißem ziemlich schwer löslich. Schmelzpunkt 212°.

Digitized by Google

In alkoholischer Lösung ist der Stoff durch Kochen mit verdünntem Alkali leicht in das 1-Phenylthiosemicarbaziddibenzoat XIII überzuführen.

0,1049 g Subst.: 0,2710 g CO_2, 0,0454 g H_2O. — 0,1476 g Subst.: 15,8 ccm N (24°, 750 mm). — 0,0997 g Subst.: 0,0633 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{18}ON_2S$	Ber.	C 70,59	H 4,20	N 11,76	S 8,96
	Gef.	„ 70,48	„ 4,84	„ 12,14	„ 8,72.

1-Phenylthiosemicarbaziddibenzoat XIII.

3,35 g 1-Phenylthiosemicarbazid (1 Mol) werden mit 6 g Benzoylchlorid (2 Mol) und 12 g Chloroform 3—5 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird wie gewöhnlich mit verdünntem Alkali und Wasser gewaschen, mit Alkohol verrieben und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Wendet man mehr als 2 Mol Benzoylchlorid an, so bekommt man in der Hauptsache die Dibenzoylanhydroverbindung XI und nur geringe Mengen des Dibenzoates. Vollständig reines Produkt erhält man beim Kochen einer alkoholischen Lösung von XI mit verdünntem Alkali. Wird die grüngefärbte Lösung mit Salzsäure gefällt, so erhält man das Dibenzoat in Nadeln. Es ist in heißem Alkohol, sowie in Eisessig leicht löslich. Schmelzp. 188°. — Die Verbindung löst sich leicht in verdünnten Alkalien, mit starken Alkalien entsteht ein Niederschlag der betreffenden Salze. Das Dibenzoat entwickelt bei der Einwirkung von salpetriger Säure keinen Stickstoff.

0,0983 g Subst.: 0,2422 g CO_2, 0,0466 g H_2O. — 0,0881 g Subst.: 8,5 ccm N (13°, 750 mm). — 0,0760 g Subst.: 0,0488 g $BaSO_4$.

$C_{31}H_{17}O_2N_2S$	Ber.	C 67,20	H 4,53	N 11,20	S 8,53
	Gef.	„ 67,22	„ 5,08	„ 11,36	„ 8,82.

Wird das 1-Phenylthiosemicarbaziddibenzoat mit wenig verdünntem Alkali in viel Wasser mehrere Stunden gekocht, so erhält man nach dem Fällen mit Salzsäure Thiodiphenyltriazol IX.

Das Dibenzoat kann auf folgende Weise leicht in das Thiobenzyldiphenyltriazol X übergeführt werden:

0,1 g Natrium und 0,4 g Dibenzoat werden in etwa 10 ccm Alkohol gelöst, wobei Grünfärbung der Lösung eintritt. Hierauf versetzt man mit 0,15 g Benzylchlorid, erwärmt schwach, verdünnt das Filtrat mit Wasser und wäscht den ausfallenden Niederschlag gut mit Alkohol. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Nadeln vom Schmelzp. 100°.

Hochbenzoylierte Stoffe des 1-Phenylthiosemicarbazids.

Erhitzt man das 1-Phenylthiosemicarbazid mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid ohne Verdünnungsmittel am Rückflußkühler mehrere Stunden, so erhält man verschiedene Produkte, von denen nur die Dibenzoylanhydroverbindung XI mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Von den übrigen Verbindungen wurden nur ganz geringe Ausbeuten erhalten, so daß die Stoffe weder vollständig analysiert, noch eindeutig festgestellt werden konnten. Nach den Kohlen- und Wasserstoffwerten dürfte es sich um Tri- bzw. Tetrabenzoate handeln.

Digitized by Google

Studien über Huminsäuren.
VII. Einige Eigenschaften und Reaktionen der Huminsäuren und Humine;

von *Wilhelm Eller.*

[Mitteilung aus der organischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Jena.]

(Eingelaufen am 23. Januar 1925.)

In früheren Mitteilungen wurde gezeigt[1]), daß die künstlichen Huminsäuren aus Kohlehydraten gegenüber den natürlichen Huminsäuren und gegenüber den künstlichen Huminsäuren aus Phenolen eine Sonderstellung einnehmen. Diese Sonderstellung trat besonders hervor bei Betrachtung der Derivate, die aus den verschiedenen Huminsäuren unter der Einwirkung von Halogen oder Salpetersäure entstehen.

Bei den damaligen Untersuchungen wurde besonderer Wert darauf gelegt, das Ergebnis der Versuche nur dann als sicher anzusehen, wenn mit möglichst reinen, einheitlichen Präparaten gearbeitet wurde, wenn die Huminsäuren vor den zersetzenden Einflüssen der Temperaturen von mehr als 80° bewahrt waren und wenn vor allem die Durchführung von zahlreichen Parallelversuchen die Möglichkeit gab, sich vor Zufallswerten besonders im Analysenergebnis zu schützen, wie sie bei den zu behandelnden amorphen Substanzen nur allzu leicht auftreten können.

Da die unter solchen Vorsichtsmaßregeln durchgeführten Untersuchungen in verschiedenen Punkten erhebliche Abweichungen von früheren Anschauungen über das Wesen der Huminsäuren ergeben hatten, schien es notwendig, auch andere schon bekannte Reaktionen und Eigenschaften solcher Substanzen unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln zu betrachten. Und tatsächlich ergaben sich bei diesem Studium einige überraschende Widersprüche gegenüber bisher geltenden Vorstellungen, in anderen Fällen konnten allerdings die in der Literatur vertretenen Anschauungen bestätigt werden.

[1]) IV., V. und VI. Mitteilung: A. 431, 133 (1923).

Digitized by Google

In erster Linie wurde die Einwirkung starker *Alkalien* auf Humusstoffe bei höherer Temperatur untersucht, wobei nach langeingebürgerter Ansicht die *Humine*, die in kaltem verdünntem Alkali unlöslich gewordenen Humusstoffe, in echte alkalilösliche *Huminsäuren* zurückverwandelt werden sollen. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich die so gewonnenen „Huminsäuren" in ihrer Zusammensetzung von den wirklichen Huminsäuren derart wesentlich unterscheiden, daß man sie nicht ohne weiteres mit jenen in eine Gruppe stellen kann.

Die nächste Untersuchung befaßte sich mit der oft betrachteten Eigenschaft der Humusstoffe, *Ammoniak* zu binden. Hier konnte in Übereinstimmung mit einzelnen neueren Arbeiten anderer Autoren gezeigt werden, daß die alte Anschauung van Bemmelens, das Ammoniak werde an die Humusstoffe *adsorbiert*, höchstens für einen Bruchteil des gebundenen Stickstoffs gültig ist, während der Hauptteil *konstitutiv* gebunden sein muß.

Bei der *Reduktion* der Huminsäuren mittels *Jodwasserstoffsäure* und *Phosphor* wurden Produkte erhalten, die denen sehr ähnlich waren, die Willstätter und Kalb bei gleicher Behandlungsweise aus Ligninen und Kohlehydraten gewonnen haben. Es ist fraglich, ob aus dieser Ähnlichkeit der Reduktionsprodukte auch auf strukturelle Ähnlichkeit der Ausgangsmaterialien geschlossen werden kann.

Die *trockene Destillation* der Huminsäuren ergab das neuerdings auch von anderer Seite betonte Resultat, daß Humusstoffe nicht oder nur in sehr beschränktem Umfange als *Teerbildner* bei der Verschwelung der Kohle anzusehen sind.

Die Kalischmelze der Humine und Huminsäuren.

Hoppe-Seyler[1]) teilte die ihm bekannten Humusstoffe nach ihrer Löslichkeit in 3 Klassen ein: 1. *Huminsäuren*, löslich in kalten verdünnten Alkalien, unlöslich in Alkohol; 2. *Hymatomelansäuren*, löslich in Alkalien und in Alkohol: 3. *Humine*, unlöslich in Alkali und in Alkohol.

Es ist ziemlich sicher, daß zwischen diesen 3 Klassen von Humusstoffen eine genetische Beziehung besteht: Die Humin-

[1]) H. 13, 66 (1889).

Digitized by Google

säuren und die Hymatomelansäuren gehen beim Erhitzen schnell in Humine über[1]); sehr viel langsamer, wohl erst im Verlauf geologischer Epochen, erfolgt derselbe Übergang bei gewöhnlicher Temperatur, allgemein bekannt aus der in größtem Maßstabe stattfindenden Umwandlung des *huminsäure*reichen alkalilöslichen *Torfes* in die *humin*reiche unlösliche *Braunkohle.*

Weit weniger sichergestellt ist die oft ausgesprochene Behauptung, daß die *Humine* beim längeren Kochen mit starker Alkalilauge oder bei der Alkalischmelze wieder in Huminsäuren oder Hymatomelansäuren zurückverwandelt werden.[2]) Für diese Annahme scheint nirgends der Beweis versucht worden zu sein; weil die aus der Schmelze erhaltenen Produkte den Huminsäuren äußerlich gleich waren, nahm man ohne weiteres Identität an.[3])

Zur Nachprüfung wurde ein natürliches *Humin* aus böhmischer Braunkohle und eines, das aus Hydrochinon-Huminsäure durch Erhitzen dargestellt war, der Kalischmelze unterworfen. Bei der Analyse der gewonnenen „Huminsäuren" zeigte sich sofort, daß, bei zwar weitgehender äußerer Ähnlichkeit, sehr starke Unterschiede in der Zusammensetzung gegenüber den bekannten Huminsäuren bestanden. Verschiedene reine und unreine natürliche und künstliche Huminsäuren wurden dann der Kalischmelze unterworfen, um zu sehen, ob diese in der Schmelze unverändert blieben, oder ob auch hier die gleichen Unterschiede in der Zusammensetzung auftraten. Es ergab sich, daß *alle* aus der Kalischmelze erhaltenen Produkte einen ganz wesentlich höheren Kohlenstoffgehalt aufwiesen, als die verwendeten Ausgangsmaterialien. Wie groß der Unterschied ist, geht aus folgender Tabelle hervor, in der der Kohlenstoffgehalt der verwendeten Substanzen *vor* (I.) und *nach* (II.) der Schmelze nebeneinandergestellt ist:

---

[1]) Zahlreiche Literaturangaben, z. B. Schneider, Abh. Kohle 3, 176, 337, 340 (1919); Erdmann, Z. Ang. 34, 314 (1921); Marcusson, Ch. Z. 44, 43 (1920); B. 54, 545 (1921).

[2]) Zahlreiche Literaturangaben, z. B. Strache und Lant, Kohlenchemie, Leipzig 1924, S. 226, Anm. 5.

[3]) Ein Vergleich mit anderen Huminsäuren war auch so lange nicht einwandfrei durchführbar, als nicht Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Produkte einigermaßen festgelegt waren [A. 431, 133 (1923)].

Digitized by Google

	I.	II.
Humin aus Braunkohle[1])	44,2	72,7
Humin aus Hydrochinon-Huminsäure . . .	60,8	69,3
Huminsäure aus Humuskohle	61,1	68,7
Reine Hydrochinon-Huminsäure	58,1	68,4
Unreine Hydrochinon-Huminsäure	56,0	69,1
Stickstoffhaltige Hydrochinon-Huminsäure . .	58,0	68,1
Kohlehydrat-Huminsäure (unrein)	64,4	71,8

Die Kohlenstoffwerte der aus der Schmelze isolierten Produkte zeigen unter sich keine allzugroßen Differenzen. Die Werte aus Braunkohlen-Humin und aus Kohlehydrat-Huminsäure stimmen einigermaßen zueinander und heben sich von allen anderen Werten ab, die untereinander ebenfalls einigermaßen übereinstimmen.

Der Aschengehalt der Naturprodukte wird durch die Schmelze sehr stark verringert, teilweise sogar ganz entfernt. Der Stickstoffgehalt wird zwar verringert, aber keineswegs eliminiert. Diese Feststellung steht im Widerspruch zu den Angaben Hoppe-Seylers[2]), der durch die Kalischmelze den ganzen Stickstoff in Form von Ammoniak abspalten zu können glaubte. Daß der Stickstoff der Huminsäuren bei der Kalischmelze großenteils erhalten bleibt, ist mit ein Beweis für die überwiegend konstitutive und nicht adsorptive Bindung dieses Elementes.[3])

Auf Grund der hier mitgeteilten Ergebnisse kann die Behauptung, daß die *Humine* bei der Kalischmelze in *Huminsäuren* übergehen, nicht mehr aufrecht erhalten werden. Man wird den so entstandenen Produkten wegen ihres gegenüber den echten Huminsäuren um durchschnittlich 10 Proc. erhöhten Kohlenstoffgehaltes eine Sonderstellung einräumen müssen. Man wird sie aber auch nicht den *Hymatomelansäuren* zurechnen können, wie es Hoppe-Seyler wegen ihrer Löslichkeit in Alkohol getan hat, denn die von diesem Autor beschriebenen Hymatomelansäuren entsprechen viel eher den Huminsäuren

[1]) Die Werte der Tabelle sind abgerundete Mittelwerte, wo notwendig, auf aschefreie Substanz umgerechnet.

[2]) H. 13, 107 (1889). [3]) Vgl. S. 166).

Digitized by Google

von der Zusammensetzung $(C_{48}H_{30}O_{25})_x$, wie sie aus *Pyrogallol* usw. erhalten werden[1]) und die nicht nur dieselben Eigenschaften, sondern teilweise auch genau dieselbe Zusammensetzung wie die Hymatomelansäuren aufweisen.[2])

Über den Stickstoffgehalt der Huminsäuren.

Es wird allgemein angenommen, daß *reine* Huminsäuren nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Die verunreinigten Humusstoffe der Natur enthalten aber außerdem stets einige Procent *Stickstoff*. Über die Art der Bindung des Stickstoffs an das Huminsäuremolekül ist bisher nichts Sicheres bekannt; manche Autoren betrachten den Stickstoff als konstitutiv gebunden, wie Hermann[3]), Eggertz[4]) und Dojarenko[5]); letzterer glaubt 10 Proc. des Gesamtstickstoffs in säureamidartiger Form und 30—50 Proc. in Form von Aminosäuren konstatieren zu können. Andere glauben, daß der Stickstoffgehalt nur durch zähe *Adsorption* stickstoffhaltiger Verbindungen, insbesondere des Ammoniaks, vorgetäuscht werde, so neben Mulder[6]), Detmer[7]) und Ramann[8]) vor allem van Bemmelen[9]) und Odén.[10])

Die Anschauung von der adsorptiven Bindung des Stickstoffs an das Huminsäuremolekül wurde in neuerer Zeit vielfach ohne weitere Nachprüfung übernommen.[11]) Daneben wurde in neuester Zeit aber auch betont, daß eine mittlere Linie zwischen beiden Anschauungen einzuhalten sei und *neben* dem adsorbierten auch konstitutiv gebundener Stickstoff im Huminsäuremolekül angenommen werden müsse. Mit besonderem Nachdruck

---

[1]) A. 431, 140 (1923).

[2]) Es erscheint überhaupt bedenklich, Gruppeneinteilungen in diesem Gebiet lediglich auf Löslichkeitseigenschaften zu begründen, denn die Löslichkeit kann in den hier vorliegenden kolloiden oder halb-kolloiden Systemen oft nur Funktion der Teilchengröße sein, ohne eine spezifische Eigenschaft darzustellen. Als Argument dafür sei angeführt, daß die Löslichkeit der aus *Phenol* erhaltenen Huminsäuren [A. 431, 158 (1923)] in verschiedenen Lösungsmitteln erheblichen Schwankungen unterworfen war. Auch die Löslichkeit aller Huminsäuren in Alkalien ist durchaus nicht konstant; mehrfach wurde beobachtet, daß frische trockene Präparate in Alkali leicht löslich waren, während sie nach einigen Monaten nur noch teilweise in Lösung gingen.

[3]) J. pr. (1) 22, 65; 23, 375; 25, 189 (1841/42).

[4]) Z. f. Agrikulturch. 18, 75 (1889).

[5]) L. V. St. 56, 311 (1902).

[6]) Die Chemie der Ackerkrume, Berlin 1861/62.

[7]) L. V. St. 14, 248 (1871). [8]) Bodenkunde, Berlin 1911.

[9]) L. V. St. 35, 69 (1888).

[10]) Die Huminsäuren, Dresden u. Leipzig 1922, S. 101.

[11]) Vgl. z. B. Strache-Lant, a. a. O. S. 224; Eller, A. 431, 143, 147, 159 (1923).

Digitized by Google

sprechen Fuchs und Stamberger[1]) aus, daß mindestens ein großer Teil des Ammoniaks mit den Huminsäuren in chemische Reaktion getreten sein müsse.[2])

Um die Frage nach der Art der Stickstoffbindung zu einer vorläufigen Entscheidung zu bringen, wurde zunächst versucht, den adsorbierten Anteil des an Huminsäure angelagerten Ammoniaks durch intensive Dialyse zu entfernen und dadurch festzustellen. Es ergab sich aber, daß dabei keine Verminderung des Stickstoffgehaltes eintrat.[3]) Eine bessere Methode zur Feststellung des adsorbierten Anteils wurde dann in der Destillation verschiedenartiger natürlicher und künstlicher Huminsäuren mit starker *Kalilauge* gefunden. Diese Methode wurde angewandt in der Annahme, daß adsorbiertes Ammoniak bei dieser Behandlung abgespalten werden muß, die Menge des übergetriebenen Ammoniaks also ein Höchstmaß[4]) für den adsorptiv gebundenen Teil des Stickstoffs darstellt. Der Anteil, der durch Kalilauge nicht abspaltbar war, mußte das Mindestmaß des konstitutiv gebundenen Stickstoffs ergeben.[5])

Als Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen wurden zunächst Huminsäuren aus *Amino-phenolen*[6]) dargestellt. Es zeigte sich nämlich, daß wenn Amino-phenole durch Oxydation in Huminsäuren verwandelt werden, im Verlauf der Reaktion zwar ein Teil des Stickstoffs in Form von Ammoniak abgespalten wird, ein anderer Teil aber gebunden bleibt und demnach Humin-

---

[1]) Über Naturprodukte, Festschrift für Max Hönig, Dresden u. Leipzig 1923, S. 102 und 108.

[2]) Fuchs u. Stamberger schließen dies u. a. daraus, daß Huminsäuren beim Erhitzen im trockenen Ammoniakstrom auf 110—120° Wasser abspalten. Huminsäuren spalten aber auch ohne Gegenwart von Ammoniak bei dieser Temperatur Wasser ab. Aber trotz dieser nicht durchschlagenden Argumentation dürfte die Fuchssche Anschauung richtig sein.

[3]) Biesalski u. Berger [Braunkohle 23, 197 (1924)] konnten durch Elektroosmose den Stickstoffgehalt der Huminsäuren vermindern, in einem Falle sogar ganz entfernen.

[4]) Neben dem adsorbierten können naturgemäß auch konstitutiv gebundene Anteile des Stickstoffs im Destillat erscheinen.

[5]) Fuchs und nach seiner Mitteilung auch Hönig haben in gleicher Richtung einzelne Versuche angestellt.

[6]) Solche Huminsäuren sind von früheren Autoren gelegentlich als Nebenprodukte beobachtet, anscheinend aber nicht näher untersucht worden. Literatur in der Dissertation von D. Klemm, Jena 1924.

Digitized by Google

säuren mit erheblichem Stickstoffgehalt erhalten werden. Die Huminsäuren aus Amino-phenolen haben je nach den Bedingungen der Darstellung stark wechselnde Zusammensetzung.

Weiterhin wurden Huminsäuren aus Hydrochinon hergestellt, aber in ammoniakalischer Lösung, so daß sie Gelegenheit hatten, Stickstoff aufzunehmen. Dann wurden fertige stickstofffreie Huminsäuren verschiedener Herkunft nachträglich mit Ammoniak behandelt und so zur Aufnahme von Stickstoff veranlaßt. Schließlich kam natürliche stickstoffhaltige Huminsäure aus Humuskohle zur Verwendung, bei der sich zeigte, daß eine nachträgliche Behandlung mit Ammoniak den Stickstoffgehalt nicht erhöhte.

Die *Destillation* dieser Präparate mit *Kalilauge* ergab, daß in allen untersuchten Fällen nur ein Bruchteil des vorhandenen Stickstoffs abspaltbar war, schwankend zwischen 8 und 32 Proc. des gesamten Stickstoffs (Tabelle 2 auf S. 176). Der Hauptteil war stets fest gebunden, unabhängig davon, ob er von Anfang an in der Huminsäure zugegen, oder ob er erst nachträglich durch Behandlung mit Ammoniak eingefügt war. Eine Ausnahme machte nur die natürliche Huminsäure, bei der durch Kalilauge überhaupt kein Stickstoff abgespalten werden konnte. Beispiele aus der Literatur[1]) beweisen aber, daß bei den natürlichen Huminsäuren ebenfalls eine teilweise Abspaltung des Stickstoffs die Regel ist, so daß die hier beobachtete Abweichung als Zufallsresultat anzusehen ist.

Die Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit der Anschauung von Fuchs, daß zwischen Huminsäuren und Ammoniak eine chemische Reaktion vor sich gehen muß und daß die Adsorption des Ammoniaks an Huminsäuren nur eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielt und höchstens ein Drittel des Gesamtstickstoffs umfaßt.

Die Reduktion der Huminsäuren mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Die Methode, Kohle und mit ihr verwandte Produkte durch Jodwasserstoffsäure zu reduzieren, wurde erstmalig im Jahre 1869 von Berthelot[2])

[1]) Fuchs, a. a. O. S. 106.

[2]) Bl. (2) 11, 279 (1869); A. ch. (4) 20, 527 (1870). Eine Übersetzung aus „Les carbures d'hydrogène III", Paris 1901, Gauthier-Villars, S. 274, findet sich Abh. Kohle 1, 156 (1916).

Digitized by Google

angewandt, der bei dieser Art der Behandlung aus Kohle, Kohlenbitumen, Holz, Holzkohle und Kohlehydrat-Huminsäuren verschiedenartige Kohlenwasserstoffe erhalten konnte. Dafert und Miklauz[1]) reduzierten Derivate der Steinkohle nach der gleichen Methode. Fr. Fischer und Tropsch[2]) reduzierten verschiedene Kohlesorten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und bestimmten den Anteil, der bei dieser Art der Behandlung in Chloroform löslich wurde. Tropsch und Schellenberg[3]) erhielten aus natürlicher Huminsäure bei gleicher Behandlung flüssige, harzige und feste Produkte, die teilweise in organischen Lösungsmitteln löslich waren.

Willstätter und Kalb[4]) ließen auf Lignin, Kohlehydrate und Kohlehydrat-Huminsäuren Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei hoher Temperatur unter Druck einwirken und erhielten aus allen angewandten Ausgangsmaterialien in gleicher Weise neben unlöslichen und sauren Produkten auch Gemische fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe vom ziemlich konstanten Atomverhältnis $CH_{1,60}$. Auf Grund der Gleichartigkeit der Reduktionsprodukte glauben sie, konstitutive Zusammenhänge zwischen dem *Lignin* und den *Kohlehydraten* folgern zu können. Diese Anschauung hat an mehreren Stellen Widerspruch erfahren: Pictet und Gaulis[5]) glauben nicht, daß die Willstätter-Kalbschen Befunde dazu zwingen, eine rein aliphatische Struktur des Lignins anzunehmen; Fr. Fischer und Tropsch[6]) halten die Methode der Reduktion mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor wegen des unübersichtlichen Reaktionsverlaufs nicht für geeignet, darauf Rückschlüsse über genetische Zusammenhänge zu gründen; Schrauth[7]) hält die von Willstätter und Kalb in den Reduktionsprodukten gefundenen polycyclischen hydrierten Ringsysteme im Lignin bereits für vorgebildet und glaubt an mindestens einen aromatischen Hauptbaustein des Lignins[8])

Bei Erscheinen der Arbeit von Willstätter und Kalb waren hier bereits Versuche im Gange, die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf die *Huminsäuren* zu untersuchen. Diese Versuche waren begonnen in der Hoffnung, aus der chemischen Natur der Reduktionsprodukte Rückschlüsse auf die Struktur der Huminsäuren ziehen zu können; auch sollte festgestellt werden, ob die Huminsäuren aus Kohlehydraten

[1]) C. 1911, II, 290; vgl. auch Abh. Kohle **1**, 9, 155 (1916).

[2]) Abh. Kohle **2**, 154 (1917).

[3]) Abh. Kohle **6**, 239 (1921). Weitere Literatur über Reduktion von Kohlebestandteilen s. Dissertation von E. Haubold, Jena 1924.

[4]) B. **55**, 2637 (1922).

[5]) Helv. **6**, 627 (1923); vgl. auch B. **56**, 2427 (1923).

[6]) B. **56**, 2418 (1923).

[7]) Z. Ang. **36**, 149 (1923); Brennst.-Ch. **4**, 161 (1923).

[8]) Anmerkung bei der Korrektur: B. **58**, 379 (1925) tritt auch Klason der Anschauung Willstätters entgegen und betont die mindestens teilweise aromatische Natur des Lignins.

Digitized by Google

auch bei der Reduktion die gleiche Sonderstellung gegenüber den andern Huminsäureklassen aufwiesen, die sie bei andern Reaktionen einnehmen.

Es zeigte sich bald, daß die Willstätter-Kalbsche Methode der Einwirkung und Aufarbeitung der Reduktionsprodukte ohne weiteres auf die Huminsäuren übertragen werden konnte. Sowohl Hydrochinon-Huminsäure, wie Kohlehydrat-Huminsäure, wie natürliche Huminsäure aus Braunkohle gaben Reduktionsprodukte, die zunächst unter sich und dann denen aus Lignin qualitativ gleich waren, die also in einen unlöslichen Rückstand, eine saure Substanz und ein Kohlenwasserstoffgemisch getrennt werden konnten, welch letzteres wieder in einen festen und einen flüssigen Anteil zu scheiden war.[1])

Aber auch ein genauerer Vergleich der einzelnen aus den verschiedenen Huminsäuren erhaltenen Reduktionsprodukte, insbesondere der Kohlenwasserstoffgemische, untereinander ergab, daß große Ähnlichkeit in allen Einzelheiten besteht (Tabelle 1). Da alle drei Huminsäureklassen analoge Reduktionsprodukte liefern, scheint es nicht möglich, einer der Klassen auf Grund dieser Reduktion die oben erwähnte Sonderstellung anzuweisen.

Die gleiche Ähnlichkeit zeigt sich beim Vergleich der einzelnen aus den Huminsäuren erhaltenen Reduktionsprodukte mit den entsprechenden, von Willstätter und Kalb aus *Lignin* und *Kohlehydraten* gewonnenen. Aus den in Tabelle 1 mitgeteilten Werten ergibt sich, daß vor allem das Atomverhältnis CH_x bei den aus Huminsäuren erhaltenen Kohlenwasserstoffen annähernd dasselbe ist, wie bei Lignin und Kohlehydraten. Die prozentische Zusammensetzung und das Molekulargewicht sind ebenfalls den am Lignin beobachteten recht ähnlich. Wo sich etwas stärkere Abweichungen zeigen, wie z. B. in der Farbe und in den Ausbeuten, weisen sie keinen „Gang" gegenüber den Beobachtungen von Willstätter und und Kalb auf; auch fallen sie deshalb weniger ins Gewicht weil auch die einzelnen Versuche bei mehrfacher Wiederholung kein ganz konstantes Resultat ergeben. Im ganzen zeigen die Ergebnisse an den Huminsäuren gegenüber den an Ligninen und Kohlehydraten gewonnenen keine größeren Unterschiede,

[1]) B. 55, 2637 (1922).

Digitized by Google

Tabelle 1.[1])

	C %	H %	% C / % H	Atomverhältnis CH_x	Mol.-Gew.
Flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch aus:					
Hydrochinon - Huminsäure	88,63	11,62	7,63	$CH_{1,56}$	249
Natürliche Huminsäure	88,19	11,82	7,46	$CH_{1,60}$	261
Kohlehydrat - Huminsäure	88,68	11,41	7,77	$CH_{1,53}$	211
Lignin, Cellulose, Glykose } nach Willstätter und Kalb	87,81	12,04	7,29	$CH_{1,65}$	166—359
	88,31	11,58	7,63	$CH_{1,56}$	
	87,62	12,22	7,17	$CH_{1,66}$	
Festes Kohlenwasserstoffgemisch aus:					
Hydrochinon - Huminsäure	88,40	11,71	7,55	$CH_{1,59}$	702
Natürliche Huminsäure .	88,09	11,81	7,46	$CH_{1,60}$	671
Kohlehydrat - Huminsäure	88,06	11,84	7,44	$CH_{1,60}$	691
Lignin, Cellulose, Glykose } nach Willstätter und Kalb	88,66	11,47	7,46	$CH_{1,55}$	674—886
	88,34	11,38	7,76	$CH_{1,53}$	
	88,08	12,13	7,26	$CH_{1,64}$	

als sie zwischen den Resultaten an Ligninen und denen an Kohlehydraten auch bestehen. Es erscheint kaum möglich, eine grundsätzliche Verschiedenheit zwischen den Reduktionsprodukten aus Huminsäuren und denen aus Lignin oder Kohlehydraten anzunehmen.

Dieses Resultat läßt zweierlei Deutung zu. Entweder man folgt den Anschauungen von Willstätter und Kalb und schließt aus der Gleichartigkeit der Reduktionsprodukte auch auf strukturelle Ähnlichkeit der Ausgangsmaterialien; oder aber man rechnet mit der „isomerisierenden und zersplitternden Wirkung" der Jodwasserstoffsäure[2]), dann wird man mit Pictet und Gaulis[3]) und Fischer und Tropsch[4]) keine strukturellen Rückschlüsse ziehen wollen. Die erstere Anschauung zwänge zu der Annahme, daß Lignin, Huminsäuren jeder Art und Kohlehydrate strukturelle Ähnlichkeit aufweisen. Einer solchen Annahme stehen aber Schwierigkeiten entgegen, denn wenn auch diese Ähnlichkeit zwischen Lignin und Kohlehydraten bestehen

[1]) Die angeführten Werte sind großenteils Mittelwerte.
[2]) Willstätter und Kalb, B. 55, 2638 (1922).
[3]) Vgl. Anm. 5, S. 167. [4]) Vgl. Anm. 6, S. 167.

Digitized by Google

soll, ist es doch kaum denkbar, daß auch sämtliche Huminsäuren gleichen Molekülbau besitzen und daß z. B. eine aus Hydrochinon hergestellte Huminsäure mit Kohlehydraten strukturähnlich ist. Eher wird im Sinne der zweiten Anschauung anzunehmen sein, daß die Ausgangsmaterialien heterogen sind und daß die Gleichheit der Reduktionsprodukte darauf zurückzuführen ist, daß die in Frage kommenden Moleküle durch die Jodwasserstoffsäure bei derart hoher Temperatur und hohem Druck in ähnliche Spaltstücke verwandelt werden und diese vielleicht ihrerseits Kondensation zu untereinander ähnlichen Produkten erleiden. In Konsequenz dieser Anschauung würde man allerdings der Methode der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter den gewählten Bedingungen keinen Wert für die Aufklärung der Konstitution der untersuchten Naturprodukte beimessen können.

Die trockene Destillation der Huminsäuren.

Neuere Beobachter neigen im Gegensatz zu alten Anschauungen immer mehr dazu, als *Teerbildner* der Kohle in erster Linie die *Bitumina* anzusehen. So hat Schneider[1]) an Braunkohlen gefunden, daß etwa $^3/_4$ des erhaltenen Teeres aus dem Bitumen und nur etwa $^1/_4$ aus den Humusstoffen und der Restkohle stammen. Erdmann[2]) sieht ebenfalls im Montanwachs den Teerbildner und hält die Huminsäuren höchstens an der Bildung der Teer*phenole* für beteiligt.

Die Verschwelung der einzelnen Klassen der Huminsäuren ergab in Übereinstimmung mit der Ansicht Schneiders und Erdmanns, daß aus den Humusstoffen nur außerordentlich geringe Mengen an Teer zu erhalten waren. Aus Hydrochinon-Huminsäure resultierten nur 0,2 Proc., aus Kohlehydrat-Huminsäuren nur 0,4 Proc. und aus natürlicher Huminsäure nur 1,6 Proc. Teer, wobei in letzterer Zahl noch ein Teil Teer aus dem nie ganz zu entfernenden Bitumen der Braunkohle mit enthalten ist. Die erhaltenen Teere bestanden zu etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ aus sauren Bestandteilen, vielleicht phenolartigen Charakters.

---

[1]) Abh. Kohle **3**, 325 (1919).
[2]) Z. Ang. **34**, 309 (1921).

Digitized by Google

Versuche.

Darstellung von Huminen.[1])

1. **Aus Braunkohle.** Feingepulverte und gesiebte Braunkohle aus der Grube „Maria Antonia" bei Karbitz in Böhmen wurde einige Tage bei 60—70° getrocknet, dann zur Entfernung der Bitumina im Soxhlet mit siedendem Benzol extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos war, was mindestens 8 Stunden in Anspruch nahm, und wiederum bei 60—70° getrocknet. Die so vorbehandelte Kohle wurde zur Entfernung der alkalilöslichen Huminsäuren mit 2-proc. Natronlauge längere Zeit geschüttelt und die Aufschwemmung dann 2 Tage stehen gelassen, die tiefbraune Lösung vom nunmehr abgesetzten Schlamm abgehebert, letzterer wieder mit 2-proc. Lauge angerührt und nach dem Absetzen dekantiert. Nach fünfmaliger Wiederholung dieser Operation wurde der Rückstand auf gehärtete Filter gebracht und so lange mit der Lauge gewaschen, bis das Filter fast farblos ablief, was erst nach mehreren Tagen der Fall war. Nun wurde mit Wasser bis zum fast völligen Verschwinden der alkalischen Reaktion im Filtrat gewaschen, was wieder mehrere Tage in Anspruch nahm und schließlich das Humin bei 60—70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Isolierung des Humins nimmt 3—4 Wochen in Anspruch.

Zusammensetzung im Durchschnitt: C 36,76, H 3,95, N 1,98, S 1,44, Asche 16,79; auf aschefreie Substanz umgerechnet: C 44,18, H 4,75, N 2,34, S 1,71.

2. **Aus Hydrochinon-Huminsäure.** Rohe Hydrochinon-Huminsäure wurde 22 Stunden auf 140—150° erhitzt, wobei ein großer Teil alkaliunlöslich wurde und demnach in Humin übergegangen war. Zusammensetzung: C 60,77, H 2,28.

Kalischmelze von Huminen und Huminsäuren.

Außer den vorstehend beschriebenen Huminen wurden der Kalischmelze unterworfen: 1. Natürliche Huminsäure aus Humuskohle, dargestellt nach **A. 431**, 159. 2. Reine Hydrochinon-Huminsäure, dargestellt nach **B. 53**, 1473. 3. Unreine Hydrochinon-Huminsäure, nach derselben Methode, aber ohne besondere Vorsichtsmaßregeln dargestellt. 4. Stickstoffhaltige Hydrochinon-Huminsäure, dargestellt durch Oxydation von Hydrochinon mit technischem, Ammoniumpersulfat enthaltendem Kaliumpersulfat.[2]) 5. Unreine Kohlehydrat-Huminsäure aus Rohrzucker, dargestellt nach **A. 431**, 146, Anm. 1.[3])

---

[1]) Bearbeitet von G. Helmrich.

[2]) Vgl. auch S. 175.

[3]) Die unreinen Präparate wurden verwendet, weil sie den in der Natur herrschenden Bedingungen besser entsprechen, wie die in der Natur nicht vorkommenden reinen Produkte.

Digitized by Google

Die Kalischmelze wurde in allen Fällen so ausgeführt, daß zunächst nach sorgfältigem Trocknen die procentuale Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien bestimmt wurde (Durchschnittswerte)[1]):

	C		H		N	S	Asche
	I.	II.	I.	II.			
Huminsäure 1.	60,21		3,42		1,85	1,42	1,52
„ 2.	58,07		3,08		—	—	—
„ 3.	55,96		3,02		—	—	—
„ 4.	58,02		2,57		1,77	—	—
„ 5.	64,21	64,52	4,22	4,20	—	—	—

Dann wurde jeweils 1 Gewichtsteil des Humusstoffes in die Schmelze von 4 Teilen Kaliumhydroxyd mit $2^1/_2$ Teilen Wasser im Nickeltiegel unter dauerndem Rühren langsam eingetragen und die Temperatur vorsichtig bis zur beginnenden Gasentwicklung gesteigert. Hierzu war für die Humine und die Hydrochinon-Huminsäuren eine Temperatur von 240—250° nötig, bei der natürlichen Huminsäure genügten 230—240°, während die Schmelze der Kohlehydrat-Huminsäuren erst bei 250 – 260° zur Gasentwicklung gebracht wurde. Die angeführten Temperaturen wurden bis zur Beendigung der Gasentwicklung gehalten, dann wurde noch einige Minuten auf 300° gesteigert. Die erkalteten Schmelzen wurden in Wasser gelöst, filtriert und durch Eingießen in verdünnte Salzsäure ausgefällt. Die braunen Flocken wurden genau so isoliert und getrocknet, wie es früher[2]) für die Huminsäuren beschrieben wurde. Die Eigenschaften der hier gewonnenen Produkte entsprechen im allgemeinen denen der Huminsäuren, unterscheiden sich aber wesentlich durch ihre Zusammensetzung und durch ihre weit größere Löslichkeit in Alkohol. Aus den Mutterlaugen kann auf übliche Weise *Oxalsäure* in nicht unerheblicher Menge isoliert werden.

Die Schmelzen einiger Ausgangsmaterialien wurden in mehreren Portionen (unterschieden durch römische Ziffern) unabhängig voneinander durch-

[1]) Auf Wiedergabe des Belegmaterials der Analysen wird hier und im folgenden aus Gründen der Raumersparnis verzichtet. Die Werte sind niedergelegt in der Dissertation von G. Helmrich, Jena 1924.

[2]) Vgl. S. 160, Anm. 1.

Digitized by Google

geführt, um zu sehen, inwieweit die entstehenden Produkte konstante Zusammensetzung hatten. Die Analysenergebnisse zeigen, daß die Präparate aus verschiedenen Schmelzen desselben Ausgangsmaterials unter sich meist befriedigend übereinstimmen.

Analysen der aus den Schmelzen isolierten Produkte:

Ausgangsmaterial		% C	% H	% N	% S	% Asche
Humin 1.	I.	70,56 70,27	3,74 3,59	1,86	0,69	1,45
	II.	70,41	3,60	—	—	1,43
	III.	70,61 70,49	3,74 3,67	1,69	0,74	1,26
Humin 2.		69,30	2,86	—	—	—
Huminsäure 1.	I.	68,71 68,83	3,60 3,58	1,39	0,97	0,00
	II.	68,47	3,63	1,65	0,70	0,00
Huminsäure 2.		68,58 68,20 68,40	2,71 2,83 2,75	—	—	—
Huminsäure 3.		69,06	2,92	—	—	—
Huminsäure 4.	I.	68,19 68,10	2,87 2,91	1,09	—	—
	II.	67,89	2,89	1,02	—	—
Huminsäure 5.	I.	71,65 71,65	3,35 3,32	—	—	—
	II.	72,10 71,87	3,41 3,37	—	—	—

Huminsäuren aus Amino-phenolen.[1])

Huminsäuren aus p-Amino-phenol. Die Zusammensetzung der aus p-Amino-phenol bei der Oxydation erhältlichen Huminsäuren änderte sich mit dem Oxydationsmittel und mit der Konzentration des Alkalis.

Es wurden 13 Präparate unabhängig voneinander dargestellt, wobei die Menge des Alkalis zwischen 3 und 12 Mol Natriumhydroxyd bzw. 10 und 20 Mol Natriumcarbonat pro Mol des Aminophenols variiert wurde, während als Oxydationsmittel abwechselnd Kaliumpersulfat, Luftsauerstoff, Hydroperoxyd und anodischer Sauerstoff verwendet wurden.

Als Beispiel der Darstellung: 5 g p-Amino-phenol werden in einer Lösung von 16 g reinem Natriumhydroxyd in 160 ccm Wasser gelöst und unter stetem Schütteln 37 g Kaliumpersulfat so langsam eingetragen, daß die Temperatur 60° nicht übersteigt. Bei der Oxydation entweicht Ammoniak. Am nächsten Tage wird filtriert und das Filtrat in überschüssige verdünnte Salzsäure eingegossen, wobei die Huminsäure ausflockt, während geringe Mengen von Cyanwasserstoff entweichen. Die Isolierung und Reinigung erfolgt in der früher[2]) für andere Huminsäuren beschriebenen Weise.

[1]) Bearbeitet von D. Klemm.

[2]) Vgl. S. 160, Anm. 1.

Digitized by Google

Die Analyse ergab Werte zwischen C 52,6 und 60,4, H 3,2 und 4,8, N 4,7 und 7,6 Proc.[1])

Huminsäuren aus o-Amino-phenol. Die Oxydation des o-Amino-phenols wurde mittels Kaliumpersulfat oder Hydroperoxyd vorgenommen, wobei je 1 Mol des Amino-phenols in Lösung von 3—20 Mol Natriumhydroxyd der Einwirkung von 3—4 Mol des Oxydationsmittels unterworfen wurde. Es wurden 8 Versuche durchgeführt, die erhaltenen Huminsäuren schwankten in ihrer Zusammensetzung zwischen 53,2 und 60,2 Proc. C, 3,2 und 4,3 Proc. H, 5,1 und 7,4 Proc. N.

Huminsäuren aus m-Amino-phenol. In 4 Versuchen wurde je 1 Mol m-Amino-phenol in Lösung von 8—20 Mol Natriumhydroxyd mit 3—4 Mol Kaliumpersulfat oxydiert. Die nach der üblichen Art isolierten Huminsäuren zeigten schwankende Zusammensetzung: C 48,2—53,4, H 2,9 bis 3,4, N 4,6—5,7 Proc.

Sämtliche aus *Amino-phenolen* gewonnenen Huminsäuren zeigten ähnliche Eigenschaften, wie die früher beschriebenen Phenol-Huminsäuren.[2]) Sie lösen sich spielend in Alkali, dispergieren in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, in anderen Lösungsmitteln sind sie unlöslich. Bei 100° zeigen sie bereits deutliche Zersetzung unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd. Nach dem Befeuchten mit Alkali nehmen sie Sauerstoff aus der Luft auf, allerdings etwas langsamer als andere Huminsäuren. Sie liefern Chlorprodukte, wie andere Huminsäuren, auch Salpetersäure wirkt in erwarteter Weise ein.[3]) Bromlauge baut zu Bromoform und Tetrabromkohlenstoff ab. Aus Phenylhydrazin-carbamat wird durch die Huminsäuren Stickstoff entwickelt, am lebhaftesten bei 80—110°.[4])

Das bei der Oxydation der Amino-phenole zu Huminsäuren freiwerdende Ammoniak wurde bestimmt, indem die Oxydation durch reinstes Kaliumpersulfat in einem geschlossenen Apparat vorgenommen und das Ammoniak dann durch Kochen in eine Volhardsche Vorlage übergetrieben wurde, wo es in üblicher Weise titrimetrisch bestimmt werden konnte:

1,1907 g p-Amino-phenol: 0,0178 g NH_3; 1,4494 g o-Amino-phenol: 0,0204 g NH_3; 0,6073 g m-Amino-phenol: 0,0068 g NH_3. Es wurden demnach aus p- und o-Amino-phenol je 9 Proc., aus m-Amino-phenol 7 Proc. des gesamten Stickstoffs bei der Oxydation in Form von Ammoniak abgespalten.

---

[1]) Analysenmaterial in der Dissertation von D. Klemm, Jena 1924.
[2]) Vgl. S. 160, Anm. 1.
[3]) A. 431, 162 (1923). [4]) A. 431, 159 (1923).

Digitized by Google

Darstellung stickstoffhaltiger Huminsäuren.

Als stickstoffhaltige Huminsäuren standen zunächst die Huminsäuren aus Amino-phenolen zur Verfügung (I. in Tabelle 2). Außerdem wurde *Hydrochinon* in ammoniakalischer Lösung zu Huminsäure oxydiert, wobei ein stickstoffhaltiges Produkt entsteht:

5 g Hydrochinon wurden in 300 ccm 24-proc. Ammoniaklösung gelöst und mit 36 g Kaliumpersulfat in üblicher Weise oxydiert. Die filtrierte Lösung wurde, wie immer, auf Huminsäure verarbeitet. Drei derart unabhängig voneinander dargestellte Präparate enthielten C 55,4—58,5, H 3,3 bis 3,4, N 10,2—10,9 Proc. (II.)

Weiterhin wurden verschiedene Arten von Huminsäuren, die nach den früher mitgeteilten Vorschriften dargestellt waren, dadurch stickstoffhaltig gemacht, daß sie in wäßrigem Ammoniak gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt wurden: Eine Huminsäure aus *Milchzucker* (C 60,31, H 5,12 Proc.) zeigte nach dieser Behandlung die Zusammensetzung C 59,58, H 5,20, N 1,55 Proc. 2 Präparate einer Huminsäure aus *Hydrochinon* (C 58,04, H 3,25) waren nach der getrennt durchgeführten Behandlung zusammengesetzt C 56,77, 57,11, H 3,30, 3,27, N 2,37, 1,18 Proc. Eine Huminsäure aus *o-Amino-phenol* (C 53,20, H 3,29, N 6,18 Proc.) nahm bei solcher Behandlung ebenfalls noch Stickstoff auf (N 7,48 Proc.). (III.)

Natürliche Huminsäure aus Humuskohle (C 59,77, H 3,35, N 1,90 Proc.) wies beim Umlösen aus Ammoniak keine Erhöhung des Stickstoffgehaltes auf.

Dialyse einer stickstoffhaltigen Huminsäure.

Huminsäure aus *p-Amino-phenol* (C 52,88, H 3,47, N 4,69 Proc.) wurde in 20-proc. Natronlauge gelöst und im Gutbierschen Schnelldialysator bei etwa 120 Umdrehungen in der Minute 2½ Stunde gegen reines Wasser dialysiert; schon nach dieser Zeit war im Ablaufwasser mit Phenolphthalein keine alkalische Reaktion mehr nachzuweisen. Hierauf wurde durch 4 Stunden hindurch der Huminsäurelösung alle 15 Minuten 1 Tropfen $^n/_2$-Salzsäure unter Fortsetzung der Dialyse zugefügt, wodurch die Huminsäure langsam ausgefällt und gleichzeitig Natriumchlorid und eventuell gebildetes Ammoniumchlorid entfernt wurden. Die schließlich in üblicher Weise isolierte und getrocknete Huminsäure hatte keine Verminderung ihres Stickstoffgehaltes erfahren (N 4,9 Proc.). Auch Ausfällen der gleichen Huminsäure durch langsamen Zusatz von Essigsäure im Dialysator hatte keine Änderung des Ergebnisses zur Folge (N 4,6 Proc.).

Destillation stickstoffhaltiger Huminsäuren mit Kalilauge.

Gewogene Mengen der zur Untersuchung kommenden Huminsäuren wurden mit Kalilauge 1 : 1 gekocht, das Destillat im absteigenden Kühler gekühlt und in einer Volhardschen Vorlage aufgefangen und nach üblicher Methode titriert.

Digitized by Google

Beispiel für Ausführung dieser Versuche: 0,7047 g einer N-haltigen Hydrochinon-Huminsäure (C 55,38, H 3,43, N 10,91) wurden mit 50 ccm Kalilauge 1 : 1 $1^1/_2$ Stunden destilliert. Vorgelegt 10 ccm n-HCl, nach der Destillation aufgefüllt auf 100 ccm, davon 10 ccm mit 8,55 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge zurücktitriert, also Verbrauch 1,45 ccm $^n/_{10}$-HCl, was auf die Gesamtmenge umgerechnet 0,025 g Ammoniak oder 0,020 g N entspricht. Da die angewandte Huminsäure 0,078 g N enthält, wurden bei der Destillation 26 Proc. des Gesamtstickstoffs aus der Huminsäure ausgetrieben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Werte der Tabelle sind abgerundete Mittelwerte aus zahlzahlreichen Versuchen.

Tabelle 2.

Huminsäuren			
	Dargestellt aus	Gehalt an N in Proc.	Abgespaltener N in Proc. der theor. möglichen Menge
I.	p-Amino-phenol . .	5,4	8
	o-Amino-phenol . .	5,4	8
	m-Aminophenol . .	5,2	9
II.	Hydrochinon . . .	10,2	13
	Hydrochinon . . .	10,9	26
	Hydrochinon . . .	10,3	20
III.	Milchzucker. . . .	1,6	30
	Hydrochinon . . .	2,4	30
	Hydrochinon . . .	1,8	32
	o-Amino-phenol . .	7,5	16

Reduktion der Huminsäuren durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor.[1])

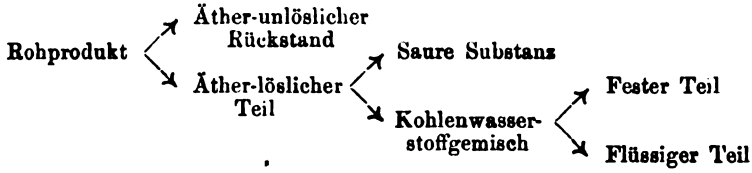
Es wurden jeweils 1,5 g der betreffenden Huminsäure mit 3 g rotem Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure D = 1,7 im Bombenrohr 4—5 Stunden auf etwa 250° erhitzt.[2]) 32 Rohre wurden auf diese Art mit Hydrochinon-Huminsäure, 35 mit natürlicher Huminsäure und 30 mit Kohlehydrat-Huminsäure beschickt. Nach dem Erkalten und Öffnen wurden die Rohre mit Wasser gut durchgeschüttelt, um Jodphosphonium zu zerstören, nach

[1]) Bearbeitet von E. Haubold.

[2]) Zur Verwendung kamen Rohre aus Jenaer Normalglas von 45—50 cm Länge, 2,5—3 cm äußerem Durchmesser und etwa 2,5 mm Wandstärke. Bei Gebrauch dieser Rohre konnte der unvermeidliche Verlust durch Platzen auf 3—5 Proc. herabgedrückt werden. Der Firma Schott & Gen. in Jena sei auch an dieser Stelle für Überlassung der Rohre herzlichst gedankt.

Digitized by Google

Abgießen des Wassers mit Äther gefüllt und verschlossen mehrere Stunden stehen gelassen, bei Bedarf die Behandlung mit Wasser und Äther nochmals wiederholt. Der nun fast restlos herausspülbare Inhalt gleichartig gefüllter Rohre wurde vereinigt und die Aufarbeitung nach dem von Willstätter und Kalb gegebenen Schema[1]) vorgenommen:



Die Ergebnisse der Analyse der einzelnen so erhaltenen Produkte sind in Tabelle 1 auf S. 169 mitgeteilt. Der Vergleich der Reduktionsprodukte[2]) ergab folgendes:

Die *Zusammensetzung* der einzelnen Fraktionen, gleichviel aus welcher Klasse von Huminsäuren sie erhalten waren, ist in ziemlich engen Grenzen konstant, alle gefundenen Werte liegen zwischen 88,06 und 88,68 Proc. C und zwischen 11,41 und 11,84 Proc. H. Das Verhältnis Proc. C : Proc. H bewegt sich zwischen 7,44 und 7,77 und das Atomverhältnis CH_x schwankt nur zwischen $CH_{1,53}$ und $CH_{1,60}$, im Mittel $CH_{1,58}$. Die Molekulargewichte der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffgemische zeigen unter sich ebenfalls nur geringe Differenzen, gleichviel aus welcher Huminsäure das Reduktionsprodukt entstanden war.

Der Vergleich der Reduktionsprodukte aus Huminsäuren mit den Reduktionsprodukten aus Lignin und Kohlehydraten nach Willstätter und Kalb ist ebenfalls in Tabelle 1 auf S. 169 niedergelegt.

Die Bestimmung der Ausbeuten geschah in gesonderten Versuchen, wozu jeweils der Inhalt von drei weiteren, mit der betreffenden Huminsäure beschickten Bombenrohren verwendet wurde. Die Ausbeuten aus den 8 Klassen von Huminsäuren (Tabelle 3) waren erheblich voneinander verschieden und ebenso bestanden erhebliche Verschiedenheiten gegenüber den aus Lignin und Kohlehydraten von Willstätter und Kalb erhaltenen Werten. Dieses Schwanken der Ausbeuten wird darauf zurückgeführt, daß die Dauer und die Höhe des Erhitzens der Bombenrohre nicht immer gleich sein kann.

Was die Löslichkeit betrifft, zeigt sich völlige Gleichheit zwischen den einander entsprechenden Reduktionsprodukten,

---

[1]) Vgl. S. 167, Anm. 4.

[2]) Einzelheiten in der Dissertation von E. Haubold, Jena 1924.

Digitized by Google

Tabelle 3.

	1.	2.	3.	3.	4.
	(Eller u. Haubold)			(Willstätter u. Kalb)	
Äther-unlöslicher Rückstand .	33	24	21,5	47	23
Kohlenwasserstoffgemisch . .	26,5	34,5	36,5	20	28
Feste Kohlenwasserstoffe . .	6,5	2,5	22,5	10	10
Flüssige Kohlenwasserstoffe .	13,5	21,5	6,5	10	10

Es bedeutet: 1. Hydrochinon-Huminsäure, 2. Natürliche Huminsäure, 3. Kohlehydrat-Huminsäure, 4. Lignin.

gleichviel, ob aus Huminsäuren oder aus Lignin bzw. Kohlehydraten entstanden. So sind z. B. alle festen Kohlenwasserstoffgemische leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Die flüssigen Kohlenwasserstoffgemische sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin, schwerer löslich in Eisessig.

Auch die Farben der einzelnen, einander entsprechenden Reduktionsprodukte sind einander ziemlich ähnlich. So sind alle unlöslichen Rückstände, wenn frei von Phosphor, hellgrau bis hellbraun, die festen Kohlenwasserstoffgemische farblos bis schwach gelblich, die flüssigen Kohlenwasserstoffgemische farblos bis schwach bräunlich. Einzelne Fraktionen aus Huminsäuren haben die Eigenschaft, mit der Zeit nachzudunkeln.

Trockene Destillation der Huminsäuren.[1])

Die Verschwelung der Huminsäuren wurde im Aluminium-Schwelapparat von Fr. Fischer und Schrader[2]) durchgeführt, der zu diesem Zweck mit je 20 g natürlicher oder Hydrochinon-Huminsäure, oder mit 10 g Kohlehydrat-Huminsäure beschickt wurde. Von jeder Huminsäure wurden 5 Portionen verschwelt. Die Vorlagen wurden mit Kältemischung oder Eiswasser gekühlt. Die Erhitzung des Apparates erfolgte derart, daß die Retorte im Verlaufe von 30 Minuten 300° erreichte, dann wurde diese Temperatur gehalten, bis kein Destillat mehr überging; sodann wurde langsam auf 500° gesteigert und diese Temperatur $^1/_2$ Stunde möglichst konstant gehalten. Nach Beendigung des Erhitzens wurden etwaige Kondensate aus dem Ablaufrohr mit einer kleinen Flamme in die Vorlage übergetrieben, letztere abgenommen und gewogen.

[1]) Bearbeitet von A. Schöppach.
[2]) Z. Ang. 33, 172 (1920).

Digitized by Google

Während der Destillation gingen schon bei wenig über 100° einzelne Flüssigkeitstropfen über. Bei etwa 230° trat der eigentliche Zersetzungsprozeß ein, das flüssige Destillat, durchsetzt mit dunklen Schmieren, vermehrte sich und es traten stechend riechende, nicht brennbare Gase auf, die erhebliche Mengen Kohlendioxyd enthielten. Erst in dem Temperaturbereich zwischen 450 und 500° entwichen auch brennbare Gase, nur bei den Kohlehydrat-Huminsäuren traten schon bei 370° brennbare Gase auf. Die Destillation ergab:

	Destillationsrückstand %	Flüssiges Destillat %	Gas und Verlust %
Natürliche Huminsäure . . .	51,9	23,4	24,7
Hydrochinon-Huminsäure . .	40,2	43,1	16,7
Kohlehydrat-Huminsäure . .	59,2	20,6	20,2

Das flüssige Destillat war eine gelblich-grüne Flüssigkeit von brenzlichem Geruch, von saurer Reaktion bei dem Destillat aus Kohlehydrat-Huminsäure, von basischer bei dem Destillat aus Hydrochinon- und natürlicher Huminsäure. Zur Bestimmung des Wassers wurden die Destillate nach Marcusson[1]) mit Xylol destilliert. Die Differenz zwischen Gesamtdestillat und Wassergehalt ist die Ausbeute an *Teer*. Der Rückstand der Wasserbestimmung, bestehend aus Teer und etwas Xylol, wurde mit Äther aufgenommen und mit Natronlauge D = 1,115 ausgeschüttelt. Die abgetrennte Ätherschicht wurde getrocknet, filtriert, Äther und Xylolreste abgedunstet und der hinterbleibende Rückstand gewogen. Die Differenz zwischen der Gesamtteerausbeute und diesem Rückstand ist der *saure Bestandteil* des Teers. Der saure Bestandteil konnte auch festgestellt werden, indem die alkalische Lösung angesäuert, mit Äther ausgezogen und der Rückstand des Äthers gewogen wurde.

Ergebnisse der Aufteilung des flüssigen Destillates in Wasser, Teer und saure Bestandteile des Teers (in Procent der angewandten Substanz):

[1]) Mitt. d. Materialprüfungsamtes 1904, S. 45.

Digitized by Google

	Insgesamt %	Wasser %	Teer %	Saure Bestandteile des Teers %
Natürliche Huminsäure .	23,4	21,8	1,6	0,7
Hydrochinon-Huminsäure	43,1	42,9	0,2	0,1
Kohlehydrat-Huminsäure	20,6	20,2	0,4	0,2

Die Schwelrückstände hatten koksartiges Aussehen, waren aber nicht gebacken. Sie zeigten keinerlei Löslichkeit in Alkali oder anderen Lösungsmitteln. Bei der Behandlung mit starker Salpetersäure in der Wärme trat langsam Lösung ein, beim Eingießen in Wasser wurden rotbraune Flocken ausgefällt. Bromlauge baut die Schwelrückstände zu Bromoform und Tetrabromkohlenstoff ab. Beim Erhitzen der Schwelrückstände bis zu dunkler Rotglut werden weitere ganz geringe Teermengen und brennbare Gase abgegeben.

Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen. II;

von *Jakob Meisenheimer.*

[Aus den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald u. Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Januar 1925).

A. Benzaldehyd und Alkyl-magnesium-halogenide.

Einige Monate nach unserer I. Mitteilung[1]) erschien eine Arbeit von K. Hess und H. Rheinboldt[2]), in der ebenfalls der Versuch unternommen ist, den Verlauf der Grignardschen Reaktionen mit Hilfe von der eigentlichen Umsetzung vorangehenden Nebenvalenzbindungen zu erklären. Die genannten Autoren stützen sich bei ihrer Deutung auf Beobachtungen, die sie bei der Einwirkung von Organo-magnesium-Verbindungen auf Benzaldehyd gemacht haben, und kommen auf diesem Wege

[1]) B. 54, 1655 (1921). [2]) B. 54, 2043 (1921).

Digitized by Google

zu Folgerungen, die mit den von uns entwickelten Ansichten in direktem Widerspruch stehen. Wir sahen uns daher genötigt, die Angaben von Hess und Rheinboldt einer Nachprüfung zu unterziehen. Unsere Versuche führten uns bald zu der Überzeugung, daß die Untersuchung von Hess und Rheinboldt in wesentlichen Punkten der Berichtigung bedarf, aber die Feststellung des wahren Reaktionsverlaufes machte so erhebliche Schwierigkeiten, daß die endgültige Aufklärung erst in den letzten Monaten gelang und die Veröffentlichung sich daher bis jetzt hinauszögerte.

Das Ergebnis der Arbeit von Hess und Rheinboldt ist in kurzen Worten folgendes: *Benzaldehyd* und *Alkyl-magnesium-halogenid* liefern nur dann glatt das normale Einwirkungsprodukt *Phenyl-alkyl-carbinol*, wenn das Reaktionsgemisch vor dem Zerlegen mit Wasser keiner Temperaturerhöhung ausgesetzt wird. Kocht man dagegen in ätherischer oder besser benzolischer Lösung einige Zeit, so wird ein erheblicher Teil des Benzaldehyds (bis zu 75 Proc.) zu *Benzylalkohol* reduziert und nicht in Phenyl-alkyl-carbinol umgewandelt. Zur Erklärung dieser interessanten Beobachtung machen Hess und Rheinboldt folgende Annahme: Der Aldehyd und das Alkyl-magnesium-halogenid bilden beim Zusammentreffen zunächst ein Additionsprodukt I. Dieses ist bei Ausschluß von Wasser und in der Kälte vollkommen beständig, bei Zugabe von Wasser geht es in Phenyl-alkyl-carbinol und Hydroxy-magnesium-halogenid über, beim Kochen mit Benzol dagegen wird es in eine eigentümliche komplexe *Magnesiumwasserstoff-Verbindung* II und *Alkylen* gespalten; durch Wasser wird II in Benzylalkohol und Hydroxy-magnesium-halogenid zerlegt.

$$C_6H_5CHO\ldots MgBrC_2H_5\,(I) \rightleftharpoons \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH(OH)C_2H_5 & 1. \\ \xrightarrow{\text{Hitze}} C_6H_5CHO\ldots MgBrH\,(II) + C_2H_4 & 2. \end{cases}$$

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) werden die beim Benzaldehyd gemachten Erfahrungen auch für den *Croton-* und *Zimtaldehyd* bestätigt.

Die von uns in der I. Mitteilung entwickelte Ansicht sieht als erste Phase der Wechselwirkung zwischen Aldehyd und

[1]) K. Hess u. W. Wustrow, A. 437, 256 (1924).

Digitized by Google

Alkyl-magnesium-halogenid ebenfalls das Anlagerungsprodukt I[1]) voraus, nimmt aber an, daß dieses rasch in III übergeht[1]) und daß es dieses Magnesiumalkoholat III ist, das beim Zersetzen mit Wasser Carbinol und Magnesium-hydroxy-halogenid liefert.

$$C_6H_5CHO \ldots MgBr(C_2H_5)\ (I) \longrightarrow C_6H_5CH(OMgBr)C_2H_5\ (III). \quad 3.$$

Die Hesssche Annahme ist, wie man sieht, sehr geeignet, die Erscheinung zu erklären, für die sie aufgestellt ist, nämlich die auch sonst schon nicht selten beobachtete Reduktionswirkung Grignardscher Lösungen. Aber andererseits fordert sie zu schwersten Bedenken heraus. Es ist vollkommen unverständlich, warum eine Verbindung vom Typus I mit Wasser im Sinne der Gleichung 1 das Carbinol liefern soll. Man müßte vielmehr erwarten, daß Wasser die Verbindung I in *Benzaldehyd, Äthan* und *Hydroxy-magnesium-halogenid* spaltet. Fälle, in denen die Anlagerungsprodukte von Alkyl-magnesium-halogeniden an Aldehyde, Ketone usw. mit Wasser im letzteren Sinne, also unter Rückbildung des Ausgangsmaterials reagieren, sind tatsächlich bekannt:[2])

A. Klages[3]) erhielt aus *Acetomesitylen* und Äthyl-magnesium-jodid in ätherischer Lösung ein farbloses fein krystallinisches Pulver, das nach gründlichem Waschen mit absolutem Äther und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O.MgJC_2H_5.1(C_2H_5)_2O$ besaß und sich auch bei stundenlangem Erhitzen auf 100° nicht veränderte. Bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Acetomesitylen unverändert zurückerhalten; ferner wurde Äther einwandfrei nachgewiesen, und die äußerst stürmische Reaktion bei der Wasserzugabe ließ auf unverbrauchtes Alkyl-magnesium-jodid schließen.

Hier liegt ohne Zweifel ein Anlagerungsprodukt vom Typus I vor, es entspricht nach unserer Auffassung der Formel IV. Das eigenartige Verhalten des Ketons führen wir mit Klages auf räumliche Einflüsse zurück: die beiderseitige Orthosubstitution verhindert die normalerweise so leicht erfolgende Umschiebung von IV in eine Verbindung vom Typus III, die mit Wasser

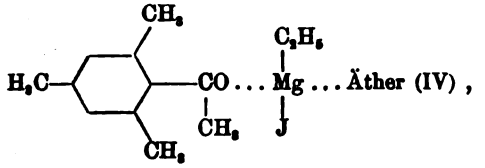
---

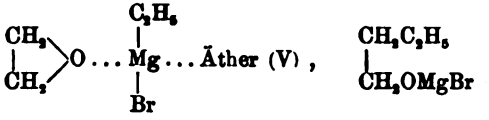
[1]) bzw. ein Ätherat dieser Verbindung; vom Äthergehalt wird später die Rede sein.

[2]) Auch K. Hess selbst hat in einer gemeinsam mit E. Fischer ausgeführten Untersuchung Beispiele dieser Art beschrieben, B. 45, 912 (1912); vgl. ferner J. Leroide, C. r. 148, 1611 (1909).

[3]) B. 35, 2635 (1902).

Digitized by Google





Methyl-äthyl-mesityl-carbinol geben müßte. Ein anderes Beispiel, das noch deutlicher gegen die Hesssche Annahme spricht, obwohl er selbst es zu ihren Gunsten anführt, ist das höchst charakteristische, schon von E. Blaise[2]) und V. Grignard[3]) beschriebene Verhalten des *Äthylenoxyds* gegenüber Organomagnesium-Verbindungen. Die Untersuchung wurde wegen ihrer Wichtigkeit für unsere Anschauungen von uns wiederholt und nach der analytischen Seite hin erheblich erweitert (Versuch 1 und 2); die vorhandenen Angaben fanden dabei volle Bestätigung. Das aus Äthylenoxyd und Äthyl-magnesium-bromid unter guter Kühlung in ätherischer Lösung sich bildende krystallinische Reaktionsprodukt ist eine Anlagerungsverbindung, welche die Komponenten noch im wesentlichen unverändert enthält und als *Äthyl-magnesium-bromid-äthylenoxyd* (V) mit 1 Mol Äther bezeichnet werden kann; bei der Zerlegung mit Wasser erhält man daraus Äthan, Hydroxy-magnesium-bromid und freies Athylenoxyd, welch letzteres sich natürlich mit dem Magnesiumsalz allmählich zu Glykolbromhydrin umsetzt. Wird aber die primär gebildete Anlagerungsverbindung erwärmt, so tritt eine kräftige Reaktion ein, und wenn man nun mit Wasser zersetzt, so findet man in sehr guter Ausbeute *n-Butylalkohol*: Beim Erhitzen ist V in VI übergegangen. Beim Äthylenoxyd finden wir also beide Typen realisiert: I *und* III. Die Bindung des Sauerstoffatoms im Dreiring ist offenbar derart fest, daß in der Kälte lediglich eine Verkettung von Äthylenoxyd und Grignard-Reagens durch Nebenvalenz stattfindet, und es zur Aufspaltung des Ringes einer besonderen Energiezufuhr in Form von Wärme bedarf; erst dann wird die Nebenvalenzbindung zwischen Sauerstoff

[1]) Verbindung VI wird hier ätherfrei erhalten; vgl. unten.
[2]) C. r. 134, 552 (1902). [3]) Bl. (3) 29, 944 (1903).

Digitized by Google

und Magnesium zur Hauptvalenzbindung und das Äthylradikal wandert an die dadurch freiwerdende Valenz des einen Äthylenkohlenstoffatoms.

Beide Beispiele beweisen übereinstimmend, daß bei den Grignardschen Reaktionen die Kohlenstoffsynthese nicht, wie die Hesssche Hypothese annimmt, erst im Augenblick der Wasserzersetzung eintritt, sondern daß, wenn eine Verlängerung der Kohlenstoffkette überhaupt erfolgt, die neue Kohlenstoffbindung schon vorher vollzogen sein muß. Aber nicht nur in Anwendung auf diese Fälle erweist sich die Hesssche Auffassung als unzureichend, *sie versagt bei genauer Prüfung auch für die Erklärung der Einwirkung von Alkyl-magnesium-halogenid auf Benzaldehyd.* Sie ist nämlich nicht imstande, die von uns gefundene Tatsache verständlich zu machen, daß *bei der Verwendung eines Überschusses von Äthyl-magnesium-halogenid jegliche Bildung von Benzylalkohol auch beim Kochen in benzolischer Lösung unterbleibt.* Es entsteht unter diesen Bedingungen in sehr guter Ausbeute nur durch etwas Phenylpropylen[1]) verunreinigtes Äthylphenyl-carbinol. Die Hypothese von Hess läßt auch in diesem Falle eine uneingeschränkte Benzylalkoholbildung erwarten.

Die bisher angeführten Tatsachen zeigen nun zwar einwandfrei die Unzulässigkeit des Erklärungsversuchs von Hess und Rheinboldt, sie geben aber andererseits keinen Anhalt, wie das Auftreten von Benzylalkohol vom Standpunkte unserer Anschauung zu deuten sei. Zahllose Versuche, die wir mit allen möglichen Abänderungen anstellten, um die Ursache der Benzylalkoholbildung zu ergründen, wirkten zunächst nicht klärend, sondern verwirrend, bis wir endlich unsere bisherige Analysenmethode — Trennung des Benzylalkohols vom Phenyläthyl-carbinol durch fraktionierte Destillation — änderten. Hess und Rheinboldt haben bereits zum rein *qualitativen Nachweis von Benzylalkohol* einen absolut sicheren Weg eingeschlagen, sie verwandelten den Benzylalkohol in sein p-Nitrobenzoat und identifizierten letzteres durch seinen Schmelzpunkt. Zur *quantitativen Trennung* eines Gemisches von Benzylalkohol und Phenyl-

[1]) Es sei daran erinnert, daß A. Klages in vielen Fällen bei Grignardschen Reaktionen das Auftreten von Äthylenkohlenwasserstoffen an Stelle sekundärer oder tertiärer Alkohole beobachtet hat; B. 35, 2633 (1902); 39, 2587 (1906).

Digitized by Google

äthyl-carbinol erschien das Verfahren von vornherein wenig geeignet, da man ja annehmen mußte, daß auch das sekundäre Carbinol bei der Behandlung mit p-Nitrobenzoyl-chlorid einen krystallisierten p-Nitrobenzoesäureester liefern würde. Überraschenderweise ist das jedoch *nur in untergeordnetem Maße* der Fall, beim Erhitzen mit p-Nitrobenzoylchlorid wird das Phenyl-äthyl-carbinol zum weitaus größten Teil in *1-Phenyl-1-chlor-propan* (Versuch 3) übergeführt:

$$C_6H_5CH(OH)C_2H_5 + ClCOC_6H_4NO_2 = C_6H_5CHClC_2H_5 + HOCOC_6H_4NO_2 \quad 4.$$

Das Chlorid kann im Vakuum abdestilliert werden, und dann bleibt, wenn das zu untersuchende Reaktionsprodukt neben Phenyl-äthyl-carbinol nicht zu geringe Mengen Benzylalkohol enthält, ein Gemisch der beiden Ester zurück, in dem der Benzylester überwiegt und aus dem man diesen als den schwerer löslichen herauskrystallisieren kann.

Nach Auffindung der Methode zeigte sich bald, daß das Destillationsverfahren ganz unzuverlässige Werte ergibt. Beide Fraktionen waren stets Gemenge von je nach Form des Kolbens, Weite des Destillationsrohres, Geschwindigkeit der Destillation usw. in hohem Maße wechselnder Zusammensetzung; immer, wenn der vorhandene Gehalt an Benzylalkohol überhaupt zur Bildung zweier Fraktionen führte, täuschte diese Art der Bestimmung viel zu hohe Benzylalkoholausbeuten vor.

Wir haben daher zuletzt den Benzylalkohol stets als p-Nitrobenzoesäureester zur Wägung gebracht. Das Verfahren ist, wie wir uns durch Kontrollversuche überzeugten, hinreichend genau, wenn das Alkoholgemisch mehr als 10 Proc. Benzylalkohol enthält. Die sich bildende Carbinolestermenge ist dann so gering, daß der Benzylester ohne Schwierigkeit rein gewonnen wird. Sinkt der Benzylalkoholgehalt unter den angegebenen Wert, so findet man stets zu wenig und des öfteren entzieht er sich völlig dem Nachweis. Wir sind noch mit einer genauen Durcharbeitung der Methode beschäftigt, doch steht fest, daß die unten mitgeteilten Ergebnisse durch den Ausgang dieser Prüfung nicht wesentlich beeinflußt werden können. Im allgemeinen werden die Ausbeuten um etwa 10 bis 20 Proc. ihres eigenen Betrages zu niedrig sein.

Mit Hilfe der p-Nitrobenzoesäureestermethode (Versuch 5) kamen wir zu nachstehenden Resultaten:

Läßt man unter Eiskühlung in ätherischer Lösung Äthylmagnesium-halogenid und Benzaldehyd *im molekularen Verhältnis*

Digitized by Google

aufeinander einwirken, so entsteht zunächst gar kein Benzylalkohol (7); arbeitet man unmittelbar nach beendetem Zusammengeben der Lösungen auf, so wird viel Aldehyd zurückgewonnen (20—40 Proc.), das Hauptreaktionsprodukt ist Phenyläthyl-carbinol, höher siedende Nebenprodukte bilden sich nicht. Nach 3 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist etwas Benzylalkohol nachweisbar, die Aldehydmenge ist auf 10—20 Proc. verringert und die Ausbeute an Carbinol entsprechend gestiegen (8 und 9). Nach 24 Stunden ist nur noch sehr wenig Aldehyd (4—6 Proc.) zurückzugewinnen; daß unsere Versuche nicht sicher ein gleichzeitiges Anwachsen der Benzylalkoholmengen anzeigen, führen wir auf die Unzulänglichkeit der Methode zurück, die ja, wie bereits erwähnt, gerade bei geringem Benzylalkoholgehalt am wenigsten sicher arbeitet (10 und 11). Wird nach Zusammengeben der Lösungen der Äther sofort abdestilliert und der Rückstand mit Benzol 3 Stunden gekocht, so finden wir mehr Benzylalkohol (10—20 Proc. vom angewandten Aldehyd), gar keinen Aldehyd mehr, der hochsiedende Rückstand der Destillation ist auf 10–25 Proc. gestiegen. Alle Versuche sind wiederholt sowohl mit Äthyl-magnesiumbromid wie mit dem Jodid durchgeführt worden; wir haben, namentlich aus Versuchen, die hier nicht veröffentlicht werden, den Eindruck, daß die Verwendung des Jodids die Benzylalkoholbildung etwas begünstigt. Kommt die Grignardlösung im Überschuß (im Verhältnis $1^1/_2 : 1$) zur Reaktion, so erhält man bei 24 stündigem Stehen in der Kälte in vorzüglicher Ausbeute Phenyl-äthyl-carbinol und gar keinen Benzylalkohol und keine hochsiedenden Nebenprodukte (14), ist dagegen umgekehrt der Aldehyd im Überschuß ($1^1/_2 : 1$) vorhanden (15), so entsteht auch in der Kälte sehr viel Benzylalkohol (über 30 Proc.) und noch etwas mehr (33—40 Proc.), wenn unmittelbar nach Vermischen der Lösungen der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Benzol gekocht wird (16); trotz des großen Aldehydüberschusses wird nur wenig bzw. gar kein Aldehyd zurückgewonnen, der hochsiedende Rückstand ist besonders nach dem Kochen beträchtlich.

Anwendung *ätherfreier Organo-magnesium-Verbindungen*, mit Benzol als Lösungsmittel, führt durchweg zu höheren Benzylalkoholausbeuten. Zersetzt man nach dem Zusammengeben sofort

Digitized by Google

mit Wasser, so ist allerdings auch in diesem Falle die Benzylalkoholbildung gering oder manchmal sogar gleich Null (17), und es wird viel Aldehyd (30—35 Proc.) zurückgewonnen. Nach 3 stündigem Stehen aber ist bereits nahezu kein Aldehyd mehr vorhanden (weniger als 10 Proc.), an Benzylalkohol sind etwa 10—15 Proc. entstanden (18), nach 24 Stunden ist aller Aldehyd verschwunden, die Benzylalkoholmenge vermehrt (15—22 Proc.); der hochsiedende Rückstand ist unbedeutend (19). Durch Kochen mit Benzol (20 und 21) wird die Menge der hochsiedenden Nebenprodukte stark (auf 25—40 Proc. vom angewandten Aldehyd) erhöht, die des Benzylalkohols wächst nur wenig (18—25 Proc.). Bei Verwendung eines Überschusses von Äthyl-magnesium-jodid ($1^1/_2 : 1$) bleibt auch unter diesen energischen Bedingungen Benzylalkoholbildung aus; es entsteht auch kein hochsiedender Rückstand und die Ausbeute an Carbinol ist vorzüglich (22). Das Gegenteil tritt ein, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen den Aldehyd vorwalten ($1^1/_2 : 1$) läßt (23 und 24), der Destillationsrückstand wird enorm groß, Phenyl-äthyl-carbinol erhält man nur verhältnismäßig wenig, aber sehr viel Benzylalkohol. Dasselbe Resultat ergibt ein ähnlich angestellter anderer Versuch (25).

Die Einwirkung von *Isobutyl-magnesium-bromid* haben wir unter vier verschiedenen Bedingungen geprüft; die *Benzylalkoholausbeuten sind unter allen Umständen höher* als bei Verwendung der *Äthyl*-Verbindung (29—32).

Unsere Resultate weichen von den von Hess und Rheinboldt mitgeteilten wesentlich ab, die Hauptpunkte seien hier hervorgehoben: Während Hess und Rheinboldt unter den günstigsten Bedingungen, nämlich Kochen von Benzaldehyd mit ätherfreiem Äthyl-magnesium-jodid in benzolischer Lösung bis zu 75 Proc. Benzylalkohol erhielten, erreichten wir bei gleicher Arbeitsweise nicht einmal 30 Proc. Umgekehrt konnten wir bei Verwendung äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Grignardverbindung nach einigen Stunden auch dann, wenn sich die Einwirkung in ätherischer Lösung in der Kälte vollzog, die Bildung von Benzylalkohol[1]) feststellen; demgegenüber

[1]) Es ist selbstverständlich, daß zu diesen Versuchen von uns nur sorgfältigst gereinigte, keinen Benzylalkohol enthaltende Präparate von Benzaldehyd benutzt wurden.

Digitized by Google

steht die Angabe von Hess und Rheinboldt, daß unter diesen Umständen benzylalkoholfreies Phenyl-äthyl-carbinol erhalten werde. *Die Reaktionstemperatur ist von verhältnismäßig geringem Einfluß auf die Benzylalkoholausbeute, wichtiger ist das Lösungsmittel*[1]) *und am stärksten abhängig ist der Reaktionsverlauf von dem Mengenverhältnis, in dem die beiden Komponenten zur Anwendung kommen.*

Die Ergebnisse unserer Versuche sind vom Standpunkte der von uns vertretenen Auffassung des Verlaufs Grignardscher Synthesen in folgender einfachen Weise zu deuten: Das aus Benzaldehyd und Äthyl-magnesium-bromid zunächst entstehende Additionsprodukt I vermag in zweierlei Sinn weiter zu reagieren: Die normale Umwandlung ist die Bindungsverschiebung zu III (Gegensatz zu Hess), eine andere Möglichkeit aber ist die, daß die bei der Aufrichtung des Sauerstoffatoms am Carbonyl-Kohlenstoff freiwerdende Hauptvalenz nicht die Äthylgruppe, sondern nur ein H-Atom davon an sich zieht (Analogie mit Hess):

$$C_6H_5CH{=}O \ldots MgBrC_2H_5\ (I) \begin{cases} \nearrow C_6H_5CH(C_2H_5)OMgBr\ (III) & 5. \\ \searrow C_6H_5CH_2OMgBr + C_2H_4 & 6. \end{cases}$$

Die erste ist die Hauptreaktion, die Umsetzung verläuft in ätherischer Lösung, bei niederer Temperatur und bei Anwendung eines Überschusses von Äthyl-magnesium-halogenid verhältnismäßig schnell und nahezu ausschließlich nach diesem Schema. Umgekehrt begünstigt die Gegenwart von Benzol, Temperaturerhöhung und ein Überschuß von Benzaldehyd die an sich langsam fortschreitende zweite Reaktion. Die Wirkung des Benzaldehydüberschusses wird besser verständlich, wenn man sich vorstellt, daß neben der Anlagerungsverbindung I noch eine zweite existiert, in der beide Äthermoleküle der Grignardverbindung durch Benzaldehyd verdrängt sind und daß nur dies Di-benzaldehyd-Anlagerungsprodukt die Quelle der Benzylalkoholbildung ist:

$$\begin{matrix} C_6H_5CHO \\ C_6H_5CHO \end{matrix} \!\!:\!Mg\!\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ Br \end{matrix} \ (VII) \longrightarrow C_6H_5CH_2OMgBr + C_2H_4 + C_6H_5CHO. \quad 7.$$

[1]) Vgl. dazu R. Majima, B. 55, 3865 (1922).

Digitized by Google

Für diese Auffassung spricht auch der Umstand, daß die Benzylalkoholbildung bei Verwendung äquimolekularer Mengen Aldehyd und Organo-magnesium-halogenid im Anfang recht langsam verläuft, während die letzten Reste des Aldehyds offenbar sehr reichlich Benzylalkohol liefern. Das ist nämlich so zu erklären, daß „äquimolekulare Mengen" in Wirklichkeit „Aldehydüberschuß" bedeutet, denn die Bildung der Grignardverbindung verläuft nie quantitativ[1]); in dem Maße, wie der Umsatz fortschreitet, muß also der Aldehyd immer mehr überwiegen. — Die *Rolle des Lösungsmittels* tritt ebenfalls klar hervor: Das bei Gegenwart von Benzol vorhandene *ätherfreie* Alkyl-magnesiumhalogenid wird leichter 2 Molekel Benzaldehyd addieren als das Diätherat, aus dem ja zuerst der recht fest haftende Äther verdrängt werden muß; die Konzentration des Di-benzaldehyd-Anlagerungsproduktes muß also unter sonst gleichen Umständen in Benzol größer sein als in Äther. — Eine Stütze für Formel VII muß man ferner darin erblicken, daß es leicht gelingt, durch Einwirkung überschüssigen Benzaldehyds das Magnesium-dibromid-diätherat, $MgBr_2.2$Äther, über das von F. Ahrens und A. Stapler[2]) dargestellte $MgBr_2.C_6H_5CHO.1$ Äther in das Dibenzaldehyd-Anlagerungsprodukt $MgBr_2.2C_6H_5CHO$ zu verwandeln (Vers. 33).

Die gegebene Erklärung hat zur Voraussetzung, daß entweder Benzaldehyd und Alkyl-magnesium-halogenid nur verhältnismäßig langsam miteinander reagieren, oder, was wohl wahrscheinlicher ist, daß die primären Anlagerungsprodukte I bzw. VII nicht zu unbeständig sind, sondern eine gewisse Lebensdauer besitzen; diese Forderung wird durch die vorgenommenen Benzaldehydbestimmungen vollauf bestätigt.

Nach obigen Ausführungen sollte die Benzylalkoholbildung auf jeden Fall von der Entwicklung einer äquivalenten Menge *Alkylen* begleitet sein. Wir haben darüber nur eine geringe Anzahl von Versuchen angestellt, aber niemals auch nur annähernd die berechnete Menge Äthylen bzw. Butylen, ja manchmal (Vers. 21) sogar überhaupt keinen ungesättigten Kohlen-

---

[1]) P. Jolibois, C. r. 155, 213 (1912); auch eigene Versuche bestätigten uns dies, vgl. E. Piper, Dissertation Tübingen 1924.

[2]) B. 38, 3264 (1905).

Digitized by Google

wasserstoff gefunden.[1]) Wir sehen indessen darin keinen Grund, an der Richtigkeit der gegebenen Erklärung zu zweifeln, sondern nehmen an, daß das Alkylen im Entstehungszustand in unbekannter Weise verändert, vermutlich kondensiert wird.

Wir haben früher[2]) angenommen, daß die aus ätherischen Lösungen abgeschiedenen Alkoxy-magnesium-halogenide 2 Mole *Krystalläther* enthalten. Seither durchgeführte zahlreiche Analysen haben die damalige Annahme nicht bestätigt, sondern das Magnesium ist in diesen Verbindungen im allgemeinen koordinativ dreiwertig, sie haben die Zusammensetzung $RO.Mg.Hlg \ldots 1(C_2H_5)_2O$; die Jod-magnesium-Verbindung des Phenyl-äthyl-carbinols entspricht dieser Formel (Vers. 27a). Es kommt aber auch vor, daß solche Alkoholate überhaupt keinen Äther binden, ein Beispiel dieser Art ist das *n-Butoxy-magnesium-bromid.* Eine ausführliche Untersuchung darüber ist zurzeit noch im Gange, sie wird später a. a. O. erscheinen.

Im Versuchsteil findet man noch Angaben, daß bei der Behandlung von *Aceton* mit Äthyl-magnesium-bromid[3]) unter keinen Umständen das Auftreten von *Isopropylalkohol* nachzuweisen ist (Vers. 34), und daß ferner *Propionaldehyd* mit *Phenyl-magnesium-bromid* nur reines *Äthyl-phenyl-carbinol* liefert (Vers. 35), sowie daß das *Brom-magnesium-alkoholat des Phenyl-äthyl-carbinols* beim Kochen in Benzollösung kein Äthylen abspaltet (Vers. 26). Es sind das ähnliche Versuche, wie sie kürzlich von H. Rheinboldt und H. Roleff[4]) beschrieben sind.

---

[1]) Der naheliegende Gedanke, daß der Benzylalkohol einer Cannizzaroschen Reaktion seine Entstehung verdanke, ist sicher unzutreffend, weil die dann zu erwartenden großen Mengen Benzoesäure sich unmöglich dem Nachweise hätten entziehen können. Immerhin ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß noch eine zweite Quelle der Benzylalkoholbildung existiert. Darauf deutet die Tatsache, daß in den Versuchen 15 u. 24, in denen der Benzaldehyd im Überschuß zur Anwendung gelangte, die Ausbeute an Benzylalkohol + Phenyl-äthyl-carbinol größer ist, als der angewandten Menge Äthyl-magnesium-halogenid entspricht. Diese Fälle werden näher untersucht werden.

[2]) B. 54, 1657 (1921).

[3]) Bei der Einwirkung von *Isobutyl-magnesium-bromid* haben dagegen P. Sabatier u. A. Mailhe, C. r. 141, 300 (1905), Isopropylalkohol erhalten.

[4]) B. 57, 1921 (1924). Der dort gezogenen Schlußfolgerung, daß nach diesen Versuchen „die übliche Formulierung der Einwirkungsprodukte von Grignardverbindungen auf Carbonyl-Verbindungen als Halogen-magnesium-alkoholate nicht zu Recht bestehe", kann ich mich anschließen, wenn mit dem Satz nur zum Ausdruck gebracht werden soll, daß die Alkoholate nicht die *primären*, sondern erst die *sekundären* Einwirkungsprodukte vorstellen.

Digitized by Google

Ein Teil der unten mitgeteilten Versuche ist den Dissertationen der Herren Joh. Casper (Greifswald 1922), E. Piper u. U. Scholtz (Tübingen 1924 und 1925) entnommen. Außer diesen Herren bin ich auch meinen Privatassistenten Dr. H. Lange und Dr. H. Holsten für die sorgfältige Durchführung der zum Teil sehr mühsamen Versuchsserien zu Dank verpflichtet. Der jeweilige Anteil ist durch die Anfangsbuchstaben gekennzeichnet; fehlt eine Angabe, so sind alle Herren (außer Piper) beteiligt.

Beschreibung der Versuche.

Die unten beschriebenen Magnesiumverbindungen sind stets in der Weise zur Analyse vorbereitet, daß sie nach dem Abgießen der überstehenden Lösung und eventuellem Auswaschen zwischen gehärtetem Filtrierpapier unter starkem Druck 10 Minuten abgepreßt und dann sofort zur Wägung gebracht wurden. Bei der Empfindlichkeit und Veränderlichkeit der Substanzen waren ganz scharf stimmende Analysenwerte meist nicht zu erreichen; wenn deshalb mehrere Analysen mitgeteilt sind, beziehen sie sich stets auf verschiedene Präparate.

Einwirkung von Äthylenoxyd auf ätherisches Äthyl-magnesium-bromid (P.).

Eine von überschüssigem Magnesium abgegossene Lösung von Äthyl-magnesium-bromid (bereitet aus 1,9 g Magnesium, 8 g Äthylbromid, 20 ccm absol. Äther) versetzt man unter starker Kühlung in kleinen Mengen mit einem auf $-20°$ vorgekühlten Gemisch von 2,5 g Äthylenoxyd und 10 ccm absol. Äther. Nach anfänglicher Trübung scheidet sich allmählich ein schlammiger Niederschlag ab, während mehrtägigen Stehens bei niedriger Temperatur wird er fest und bildet ein fein krystallinisches Pulver. Die Krystallisation erfolgt momentan unter heftigem Aufsieden des Äthers, wenn das Äthylenoxyd sogleich in einer Portion eingetragen wird.

1. Untersuchung des in der Kälte entstehenden Reaktionsproduktes. Bringt man die Substanz zur Abpressung, so schäumt sie oberflächlich unter Blasenwerfen auf, indem offenbar ein Teil des gebundenen Äthers entweicht. Auch nach dem Abpressen und Zerreiben nimmt sie auf der Wage, obwohl sie vollkommen staubtrocken erscheint, weiterhin rasch an Gewicht ab. Die analysierten Präparate enthielten noch rund $^1/_4$ Mol Äther.

0,2410 g, 0,4015 Subst.: 0,2315 g, 0,3855 g AgBr (nach Carius). — 0,3186 g Subst.: 0,0685 g MgO.

$C_2H_5MgBr.C_4H_4O.^1/_4(C_2H_5)_2O$ (194,8)	Ber. Br 40,82		Mg 12,42
	Gef. „ 40,88, 40,86		„ 12,97.

Digitized by Google

Mit Wasser erfolgt schwaches Aufbrausen (Äthan), völlige Lösung tritt erst auf Zugabe von Säure ein. Das bei der Zersetzung freiwerdende Äthylenoxyd beginnt sofort sich mit dem entstandenen Hydroxy-magnesium-bromid unter Bildung von Glykolbromhydrin umzusetzen. Infolgedessen ist der Bromgehalt des Anlagerungsproduktes nur nach Carius bestimmbar; unmittelbare Titrationen ergaben von vornherein viel zu niedrige, beim Stehen sich weiter vermindernde Werte:

0,2410 g Subst. sofort nach Auflösung in sehr verd. Salpetersäure titriert: 4,70 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung = 15,59 Proc. Br. — 0,2899 g Subst. nach 4 Stunden titriert: 3,82 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung = 10,67 Proc. Br. — 0,2713 g Subst. nach 15 Stunden titriert: 2,01 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung = 5,92 Proc. Br.

Auch das Verhältnis Br' : OH' wird aus demselben Grunde nicht 1 : 1 gefunden, sondern kleiner:

0,2278 g Subst.: 4,46 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung. — 0,2348 g gleicher Abpressung: 15,96 ccm $^n/_{10}$-Salpetersäure; also Verhältnis Br' : OH' = 1 : 3,8.

Im Hochvakuum über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd verflüchtigt sich der anhaftende Äther in wenigen Stunden, nach einem Tage ist bereits volle Gewichtskonstanz erreicht.

0,2231 g, 0,3336 g Subst.: 7,8, 7,7 Proc. Gewichtsverlust. — 0,1826 g getrockn. Subst.: 0,1737 g CO_2, 0,0818 H_2O. — 0,3015 g getrockn. Subst.: 0,0674 g MgO.

$C_2H_5MgBr.C_2H_4O$ (177,3)	Ber. C 27,08	H 5,11	Mg 13,72
	Gef. „ 25,95	„ 5,01	„ 13,49.

Im gewöhnlichen Vakuum verliert das Anlagerungsprodukt zunächst gleichfalls rasch den Äther, die Gewichtsabnahme betrug in einem Falle innerhalb $2^1/_2$ Stunden 9,5 Proc., die Zusammensetzung stimmte dann auf ätherfreies Material (gef. 25,8 Proc. C, 5,0 Proc. H). Es findet aber nachher noch weitere, allerdings wesentlich langsamere Gewichtsverminderung statt (anfänglich $^1/_2$ Proc. pro Tag), indem Spuren von Wasser Abspaltung der Äthylgruppe und Ersatz durch Hydroxyl bewirken; das Endprodukt ist nach eingetretener Gewichtskonstanz *Hydroxy-magnesium-bromid-Äthylenoxyd*, $C_2H_4O \ldots MgBrOH$:

0,1308 g gewichtskonstanter Subst.: 0,0700 g CO_2, 0,0358 g H_2O.

$C_2H_4O \ldots MgBrOH$ (165,3)	Ber. C 14,55	H 3,05
	Gef. „ 14,53	„ 3,06.

Daß die Substanz trotz des wochenlangen Lagerns noch der angegebenen Formel entsprechend das Äthylenoxyd in Nebenvalenzbindung enthält, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß sie sich bei der direkten Bromtitration wie das Ausgangsmaterial verhält.

2. Untersuchung des Reaktionsproduktes nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach Zusammengeben der ätherischen Äthylenoxyd- und der Äthyl-magnesium-bromid-Lösung wird der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Bei weiterem Erwärmen setzt plötzlich eine heftige Reaktion ein, unter Aufblähen erfüllt die Masse das ganze Gefäß. Nach dem Ab-

Digitized by Google

kühlen wird die Substanz mit absolutem Äther gewaschen; sie läßt sich gut abpressen und zeigt beim Abwägen keine Gewichtsschwankungen mehr. Beim Ansäuern tritt Lösung ein. Der gesamte Bromgehalt kann nach Volhard ermittelt werden.

0,1545 g Subst.: 0,1475 g CO_2, 0,0694 g H_2O. — 0,2198 g Subst.: 0,0496 g MgO. — 0,1900 g Subst.: 0,2030 g AgBr (nach Carius). — 0,1580 g, 0,2015 g Subst.: 8,96 ccm, 11,38 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

C_4H_9OMgBr (177,3) Ber. C 27,08 H 5,11 Mg 13,72 Br 45,08
Gef. „ 26,05 „ 5,03 „ 13,61 „ 45,47, 45,32, 45,14.

Beim Lagern im Hochvakuum tritt ein Gewichtsverlust nicht ein.

3. *Chlorid des Phenyl-äthyl-carbinols* (Sch.). 5 g Phenyl-äthyl-carbinol werden mit 13,8 g (2 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid in 30 ccm absol. Äther 15 Stunden gekocht; ein erheblicher Überschuß an Säurechlorid fördert die Reaktion. Nach Verdampfen des Äthers wird das verbleibende Öl im Hochvakuum (etwa 1 mm) destilliert; die bei 50—52° übergehende farblose Flüssigkeit (4,2 g) ist reines *1-Phenyl-1-chlor-propan.*

0,1696 g Subst.: 0,1543 g AgCl.

$C_9H_{11}Cl$ (154,6) Ber. Cl 22,93 Gef. Cl 22,51.

Dasselbe Resultat wird erreicht, wenn man das Carbinol mit dem Säurechlorid 2 Stunden auf siedendem Wasserbade zusammenschmilzt. Nach dem Abdestillieren des Chlorids hinterbleibt ein Rückstand, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 59—60° verflüssigt und der *p-Nitrobenzoesäureester des Carbinols* ist. Es werden nur etwa 20 Proc. des Carbinols in Ester umgewandelt.

0,2306 g Subst.: 10,2 ccm trockn. N (14°, 742 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ (285,1) Ber. N 4,91 Gef. N 5,14.

Versuche, das Chlorid durch Erhitzen des Carbinols mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung darzustellen, scheiterten. Der Chlorgehalt der verschiedenen Fraktionen schwankte zwischen 1,2 und 5,2 Proc.

4. *Chlorid des Phenyl-isobutyl-carbinols* (Sch.). 8 g Phenyl-isobutyl-carbinol werden mit 10 g p-Nitrobenzoylchlorid in 80 ccm absol. Äther 12 Stunden gekocht. Das durch zweimalige Destillation im Hochvakuum gewonnene farblose Öl (4,2 g) ist *1-Phenyl-1-chlor-3-methyl-butan.*

0,1586 g Subst.: 0,1230 g AgCl.

$C_{11}H_{15}Cl$ (182,6) Ber. Cl 19,41 Gef. Cl 19,19.

5. Die *Veresterung des Benzylalkohols* erfolgt so gut wie quantitativ bei 1—2stündigem Erhitzen des Alkohols mit p-Nitrobenzoylchlorid für sich auf dem Wasserbade oder bei 16stündigem Kochen in *konz.* ätherischer Lösung; durch Gegenwart von viel Äther wird die Reaktion außerordentlich verlangsamt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen sind die Benzylalkoholbestimmungen in folgender Weise ausgeführt: Von dem nach ein-

Digitized by Google

maliger Destillation unter vermindertem Druck erhaltenen Gemisch von Benzylalkohol und Carbinol wurden 5 g in 15 ccm absol. Äther mit 11 g (etwa 1,5 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid 16 Stunden erhitzt, dann die entstandene Säure und das überschüssige Säurechlorid durch Schütteln mit häufig erneuerter Sodalösung entfernt. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der flüchtige Anteil im Vakuum abdestilliert und der innerhalb weniger Minuten erstarrende Rückstand im absol. Alkohol aufgenommen. Die erste Krystallisation war bei nicht zu geringem Benzylalkoholgehalte des Gemenges fast immer nahezu reiner p-Nitrobenzoesäure-benzylester; niedriger schmelzende Gemische der Ester des Benzylalkohols und Phenyl-äthyl-carbinols, wie sie sich zuweilen aus den alkoholischen Mutterlaugen abschieden, wurden mehrmaliger fraktionierter Krystallisation unterworfen. Auf diesem Wege konnte der wesentlich schwerer lösliche Benzylester größtenteils vom Carbinolester getrennt werden. Die gesammelten Krystallisationen, deren Schmelzpunkte höchstens 4—5° zu tief lagen (Schmelzpunkt des reinen p-Nitrobenzoesäure-benzylesters 85°), wurden gewogen und danach die Gesamtausbeute berechnet. In einem Kontrollversuche ergab z. B. ein künstlich bereitetes Gemenge von 1,15 g Benzylalkohol und 6 g Carbinol 2,4 g Ester vom Schmelzp. 82—83°, das sind 88 Proc. Benzylester. Durch Vakuumdestillation ist eine Trennung von Benzylalkohol und Carbinol nur schwierig zu erreichen; z. B. fanden sich nach einmaliger Destillation bei 15 mm in der bei 94—98° übergegangenen ersten Fraktion (Siedep.$_{15}$ des Benzylalkohols 93°) 32 Proc. und in der folgenden Fraktion (98—106°) ebenfalls noch 24 Proc. Benzylalkohol.

6. Die *Benzaldehydbestimmungen* sind in der Weise ausgeführt, daß die ätherischen und benzolischen Lösungen mehrfach mit kleinen Mengen (10—15 ccm) 40-proc. Bisulfitlauge sehr lange geschüttelt und die abgeschiedene Bisulfitverbindung nach dem Trocknen gewogen wurde; die Methode gibt fast quantitative Resultate.

Benzaldehyd und ätherisches Äthyl-magnesium-halogenid.

7. In eine aus 6 g[1]) (0,25 Mol) Magnesium*spänen* und 21,8 g (0,2 Mol) Äthyl*bromid* in 100 ccm absol. Äther bereitete Grignardlösung wurden unter Eiskühlung und häufigem Schütteln tropfenweise oder in kleinen Portionen innerhalb $^1/_2$ Stunde 21,2 g (0,2 Mol) mit 25 ccm Äther verdünnter Benzaldehyd eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde nach beendeter Zugabe des Aldehyds *sofort* mit überschüssiger 10-proc. Salzsäure zersetzt, die ätherische Flüssigkeit erschöpfend mit Bisulfitlauge geschüttelt, anschließend mit verdünnter Natron-

[1]) Infolge Verwendung des Magnesiumüberschusses bleibt stets eine beträchtliche Menge Magnesium unangegriffen, Benzaldehyd wird aber durch Magnesium nicht zu Benzylalkohol reduziert.

Digitized by Google

lauge gewaschen und das nach Trocknen und Verdampfen des Äthers verbliebene Öl unter vermindertem Druck destilliert.

Zwei Versuche lieferten: a) 7,8 g Bisulfitverbindung, 17,9 g Siedepunkt$_{18}$ 94—103°, 0,5 g Rückstand. — b) 18,6 g Bisulfitverbindung, 13,2 g Siedep.$_{12}$ 93—99°, 0,5 g Rückstand. Benzylalkohol konnte in beiden Fällen *nicht* nachgewiesen werden.

8. wie 7. Das Reaktionsgemisch blieb *3 Stunden* bei Zimmertemperatur stehen. a) 5,2 g Bisulfitverbindung, 20,3 g Siedep.$_{16}$ 95—104°, 1 g Rückstand, 1,4 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 0,6 g Benzylalkohol. — b) 8,0 g Bisulfitverbindung, 19,5 g Siedep.$_{18}$ 93—103°, 0,2 g Rückstand, *kein* Benzylalkohol.

9. 6 g (0,25 Mol) Magnesium, 31,2 g (0,2 Mol) Äthyl*jodid*, 21,2 g (0,2 Mol) Benzaldehyd, *3 Stunden* bei Zimmertemperatur. a) 7,0 g Bisulfitverbindung, 18,9 g Siedep.$_{14}$ 94—103°, 1 g Rückstand, 3,8 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 1,6 g Benzylalkohol. — b) 6,3 g Bisulfitverbindung, 20,2 g Siedep.$_{15}$ 94—106°, 0,4 g Rückstand, 3,6 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 1,5 g Benzylalkohol.

10. wie 7. *24 Stunden* bei Zimmertemperatur. a) 2,7 g Bisulfitverbindung, 20,6 g Siedep.$_{15}$ 94—104°, 1,5 g Rückstand, 3,1 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 1,3 g Benzylalkohol. — b) 1,5 g Bisulfitverbindung, 22,1 g Siedep.$_{13}$ 94—103°, 0,8 g Rückstand, *kein* Benzylalkohol.

11. Ansatz wie 9., Bedingungen wie 10. a) 2,6 g Bisulfitverbindung, 20,8 g Siedep.$_{18}$ 93—102°, 1 g Rückstand, 4,6 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 1,9 g Benzylalkohol. — b) 2,7 g Bisulfitverbindung, 20,3 g Siedepunkt$_{18}$ 94—105°, 1 g Rückstand, 3,4 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 1,4 g Benzylalkohol.

In den folgenden Versuchen (12 und 13) wurde nach Zugabe des Benzaldehyds der Äther verdampft, der Rückstand in 200 ccm Benzol aufgenommen, etwa $^1/_3$ des Lösungsmittels abdestilliert und das gelbgrüne Reaktionsgemisch *3 Stunden* gekocht.

12. Ansatz wie 7. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 20,8 g Siedep.$_{18}$ 94 bis 104°, 2,5 g Rückstand, 10,0 g p-Nitrobenzoesäure = 4,2 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 22,9 g Siedep.$_{18}$ 94—102°, 2 g Rückstand, 5,3 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 2,2 g Benzylalkohol.

13. Ansatz wie 9. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 20,0 g Siedep.$_{18}$ 94 bis 103°, 4,5 g Rückstand, 6,0 g p-Nitrobenzosäure-benzylester = 2,5 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 20,9 g Siedep.$_{15}$ 95—105°, 3,5 g Rückstand, 8,8 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 3,7 g Benzylalkohol.

14. 9 g (0,375 Mol) Magnesium, 32,7 g (0,3 Mol) Äthyl*bromid*, 21,2 g (0,2 Mol) Benzaldehyd, das Reaktionsgemisch blieb *24 Stunden* bei Zimmertemperatur stehen. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 25,2 g Siedep.$_{13}$ 98—100°, 0,5 g Rückstand, *kein* Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 23,7 g Siedep.$_{13}$ 95—101°, 1 g Rückstand, *kein* Benzylalkohol.

15. 6 g (0,25 Mol) Magnesium, 21,8 g (0,2 Mol) Äthyl*bromid*, 31,8 g (0,3 Mol) Benzaldehyd. Die Zusammengabe erfolgte umgekehrt wie gewöhnlich, die ätherische Grignardlösung wurde im Verlaufe einer halben

Digitized by Google

Nr. der Versuche	Angewandt: Alkyl-magnesium-halogenid	Angewandt: Benzaldehyd Mol	Reaktionsbedingungen	Gefunden: Benzaldehyd %	Gefunden: Destillat g	Gefunden: Rückstand g	Gefunden: Benzylalkohol %
7	0,2 Mol C_2H_5Br	0,2	Äth. kalt, sofort zersetzt	18—42	13—20	0,5	0
8	„ „	„	„ „ 3 Stunden	12—18	19—20	„	0—[illegible]
9	„ C_2H_5J	„	„ „ „	14—16	„	„	[illegible]
10	„ C_2H_5Br	„	„ „ 24 Stunden	3—6	20,5—22	1	0—6
11	„ C_2H_5J	„	„ „ „	6	20,5—21	„	7—9
12	„ C_2H_5Br	„	Äth. kalt, Äth. abdest., dann 3 Stdn. mit Benzol gekocht	0	21—23	2—3	10—[illegible]
13	„ C_2H_5J	„		0	20—21	3—5	12—[illegible]
14	0,3 Mol C_2H_5Br	0,2	Äth. kalt, 24 Stunden	0	24—25	0,5	0
15	0,2 Mol „	0,3	„ „ „	10	25	3,5	31[1]
16	„ „	„	„ abdest., 3 Stdn. mit Benzol gekocht	0	19,5—20,5	9—14	33-40[1]
17	0,2 Mol C_2H_5J	0,2	Benzol kalt, sofort zersetzt	27—35	15—18	0,5	0—[illegible]
18	„ „	„	„ „ 3 Stdn.	5—8	21,5—23	„	8—[illegible]
19	„ „	„	„ „ 24 „	0	23	1	15—[illegible]
20	„ „	„	„ „ 3 „ gekocht	0	18	5—6	19—[illegible]
21	„ „	„	„ kochend, 3 „ „	0	17—19	5—8	18—[illegible]
22	0,3 Mol „	0,2	Benz. kalt, 3 Stdn. gekocht	0	24,5—25,5	1	0
23	0,2 Mol „	0,3	„ „ 3 „ „	0	18,5—19	15	35-40[1]
24	„ „	„	„ „ 24 „	0	27	6—8	44-45[1]
25	„ C_2H_5Br	„	[2]	0	14,5	15	31[1]
29	0,2 Mol C_4H_9Br	0,2	Äther kalt, 3 Stunden	20—27	21	0,5	12
30	„ „	„	Äther kalt, Äther abdestilliert, dann 3 Stdn. mit Benzol gekocht	0	26	1	25-34
31	0,3 Mol „	„		0	29	0,5	9-11
32	0,2 Mol „	0,3		0	28—30	5—6	44-55[1]

[1]) Die Benzylalkoholausbeuten sind auch bei Verwendung von überschüssigem Benzaldehyd auf 0,2 Mol berechnet, da in diesen Fällen die 0,2 Mol Organo-magnesium-Verbindung für die Berechnung der theoretischen Höchstausbeute maßgebend sind.

[2]) Ätherische Grignardlösung zu in siedendem Benzol befindlichem Aldehyd.

Digitized by Google

Stunde zu dem mit Äther verdünnten eisgekühlten Benzaldehyd getropft; nach *24 Stunden* 4,5 g Bisulfitverbindung, 25,2 g Siedep.$_{18}$ 90—115°, 3,5 g Rückstand, 15,9 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 6,7 g Benzylalkohol.

16. 6 g (0,25 Mol) Magnesium, 21,8 g (0,2 Mol) Äthyl*bromid*, 31,8 g (0,3 Mol) Benzaldehyd, wie 12. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 19,5 g Siedepunkt$_{18}$ 94—105°, 14,1 g Rückstand, 20,9 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 8,8 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 20,4 g Siedep.$_{15}$ 95 bis 100°, 9 g Rückstand, 17,1 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 7,2 g Benzylalkohol.

Benzaldehyd und ätherfreies Äthyl-magnesium-jodid.

17. a) 6 g (0,25 Mol) Magnesium*pulver* und 31,2 g (0,2 Mol) Äthyljodid wurden bei Gegenwart von 1—2 g Dimethylanilin unter häufigem Umschütteln 3 Stunden in Benzol gekocht und zu dem eisgekühlten Brei, wiederum unter gutem Schütteln, 21,2 g (0,2 Mol) Benzaldehyd in 25 ccm trocknem Benzol langsam im Verlauf von $^1/_2$ Stunde zugegeben. Das Gemisch wurde *sofort* mit überschüssiger 10-proc. Salzsäure zersetzt, die wäßrige Schicht mit Benzol ausgezogen und die gesamte benzolische Lösung mit Bisulfitlauge und danach mit verdünnter Natronlauge geschüttelt.

Von dem nach Trocknen und Verdampfen des Benzols erhaltenen schwach gelben Öl gingen bei 13 mm um 80° einige Tropfen, der größte Teil zwischen 91° und 98° über; im Kolben verblieben nur 0,5 g einer zähen braunen Masse. Das farblose Destillat (17,7 g) enthielt Phenylpropylen, erkannt durch Entfärben von Brom und alkalischer Permanganatlösung. An Benzaldehyd-Bisulfitverbindung wurden 12,7 g gewonnen, Benzylalkohol war *nicht* nachweisbar. — b) wie a) 15,2 g Bisulfitverbindung, 14,9 g Siedep.$_{15}$ 94—100°, 0,5 g Rückstand, 4,8 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 2,0 g Benzylalkohol. — c) wie a) 11,9 g Bisulfitverbindung, 17,8 g Siedep.$_{15}$ 94—101°, 0,5 g Rückstand, 5,3 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 2,2 g Benzylalkohol.

18. Mengenverhältnisse wie 17. Das Reaktionsgemisch blieb *3 Stunden* bei Zimmertemperatur stehen, in dieser Zeit ging die anfangs reichlich abgeschiedene grauweiße Masse größtenteils in Lösung. a) 3,6 g Bisulfitverbindung, 21,5 g Siedep.$_{18}$ 80—100°, 1 g Rückstand, 6,9 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 2,9 g Benzylalkohol. — b) 2,0 g Bisulfitverbindung, 22,6 g Siedep.$_{18}$ 75—98°, 0,5 g Rückstand, 3,8 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 1,6 g Benzylalkohol.

19. Ansatz wie in 17. Nach *24stündigem* Stehen bei Zimmertemperatur bestand das Reaktionsprodukt aus einer gelbgrünen klaren Flüssigkeit, ungelöst befand sich am Kolbenboden eine geringe Menge schmutzig-grauer Substanz; dieser Rückstand ist, wenn ein Magnesiumüberschuß vermieden ist, der Hauptsache nach nicht etwa unangegriffenes Magnesium, sondern

Digitized by Google

vielmehr basisches Magnesiumjodid (nur ganz schwache Gasentwicklung beim Lösen in verdünnter Salpetersäure, starke Fällung mit Silbernitrat). a) *Keine* Bisulfitverbindung, 23,2 g Siedep.$_{18}$ 80—102°, 1 g Rückstand, 11,4 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 4,8 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 23,1 g Siedep.$_{18}$ 75—100°, 1,2 g Rückstand, 7,6 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 3,2 g Benzylalkohol.

20. wie 17; *3 Stunden* gekocht. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 18,1 g Siedep.$_{14}$ 80—101°, 6,2 g Rückstand, 11,9 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 5,0 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 18,2 g Siedep.$_{18}$ 75 bis 100°, 5,1 g Rückstand, 9,9 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 4,2 g Benzylalkohol.

21. wie 17. Der Benzaldehyd wurde in die siedende benzolische Suspension eingetragen. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 18,7 g Siedep.$_{18}$ 82—108°, 5 g Rückstand, 12,3 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 5,2 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 16,9 g Siedep.$_{18}$ 80—103°, 7,8 g Rückstand, 9,3 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 3,9 g Benzylalkohol. Während der ganzen Reaktionsdauer waren an den Rückflußkühler zwei mit Brom gefüllte Vorlagen zur Absorption etwa entweichenden Äthylens luftdicht angeschlossen, jedoch entstand keine Spur Äthylendibromid.

22. 9 g (0,375 Mol) Magnesium, 46,8 g (0,3 Mol) Äthyljodid, 21,2 g (0,2 Mol) Benzaldehyd, *3 Stunden* gekocht. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 24,6 g Siedep.$_{18}$ 97—103°, 1,5 g Rückstand, *kein* Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 25,4 g Siedep.$_{18}$ 80—105°, 1 g Rückstand, *kein* Benzylalkohol.

23. 6 g (0,25 Mol) Magnesium, 31,2 g (0,2 Mol) Äthyljodid, 31,8 g (0,3 Mol) Benzaldehyd, sonst wie 22. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 18,5 g Siedep.$_{18}$ 75—104°, 15 g Rückstand, 20,7 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 8,7 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 19,0 g Siedepunkt$_{14}$ 80—98°, 15,5 g Rückstand, 18,2 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 7,6 g Benzylalkohol.

24. Mengenverhältnisse wie 23, *24 Stunden* bei Zimmertemperatur. a) *keine* Bisulfitverbindung, 27,0 g Siedep.$_{18}$ 80—105°, 6 g Rückstand, 22,4 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 9,4 g Benzylalkohol. — b) *keine* Bisulfitverbindung, 26,8 g Siedep.$_{14}$ 92—105°, 7,9 g Rückstand, 23,3 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 9,8 g Benzylalkohol.

25. Die Grignard-Lösung aus 6 g (0,25 Mol) Magnesium und 21,8 g (0,2 Mol) Äthylbromid in Äther wurde innerhalb 5 Stunden zu dem in kochendem Benzol befindlichen Benzaldehyd unter Wegsiedenlassen des Äthers gegeben. *Keine* Bisulfitverbindung, 14,5 g Siedep.$_{17}$ 96—110°, 14,8 g Rückstand, 18,8 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 7,9 g Benzylalkohol.

26. *Umsetzung von Phenyl-äthyl-carbinol mit ätherhaltigem und ätherfreiem Äthyl-magnesium-halogenid* (C.). a) Zu einer Grignardlösung, hergestellt aus 5 g Magnesium und 20 g Äthylbromid in Äther, wurden 27 g Carbinol zugetropft, nach 1—2 stündigem Stehen der Äther verdampft, der Rückstand in 100 ccm trocknem Benzol aufgenommen und 3—4 Stunden ge-

Digitized by Google

kocht. Beim Erhitzen trat zunächst schnell klare Lösung ein, bald begann dann die Abscheidung von Hydroxy-magnesiumbromid. Das abgekühlte Gemisch wurde mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Die erste Fraktion vom Siedep.$_{12}$ 55—67° ging unter gewöhnlichem Druck größtenteils bei 174—175° über und bestand in der Hauptsache aus Phenylpropylen. Der Rest war unverändertes Phenyl-äthyl-carbinol.

b) Auf in Benzol bereitetes Äthyl-magnesium-jodid (0,2 Mol) kamen 27 g in 25 ccm Benzol gelöstes Phenyl-äthyl-carbinol zur Einwirkung, anschließend wurde 3 Stunden gekocht. Reaktionsverlauf und Aufarbeitung wie a). Dreimalige fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck lieferte 16,9 g vom Siedep.$_{12}$ 62—78° (Phenylpropylen), 1,2 g vom Siedepunkt$_{12}$ 78—97°, 2,5 g vom Siedep.$_{12}$ 97—240°. Fraktion 2 und 3 zersetzten sich teilweise beim Destillieren unter Jodabscheidung.

27. *Untersuchung der krystallisierten Reaktionsprodukte:* a) *Aus Phenyl-äthyl-carbinol und ätherischem Äthyl-magnesium-jodid* (C.). Der durch Eintragen von Phenyl-äthyl-carbinol in eine von überschüssigem Magnesium abgegossene äquimolekulare Äthylmagnesium-jodidlösung ausfallende Niederschlag wurde abgepreßt und analysiert.

0,2245 g, 0,4381 g Subst.: 6,18 ccm, 12,05 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

$C_9H_{11}OMgJ.1(C_2H_5)_2O$ (360,4) Ber. J 35,21 Gef. J 34,94, 34,92.

Der Äther wurde im gewöhnlichen Vakuum nur sehr langsam abgegeben: Verlust nach 1½ Stunden 2,7 Proc., nach 40 Stunden 3,7 Proc., während sich für 1 Mol Äther 20,5 Proc. berechnen. Beim Kochen mit Benzol wurde die Substanz nicht verändert: Die gesamte aus 26 g Phenyl-äthyl-carbinol erhaltene Niederschlagsmenge lieferte nach 3stündigem Kochen mit Benzol usw. 20 g Phenyl-äthyl-carbinol vom Siedep.$_{15}$ 97—101° ohne Vorlauf. Phenylpropylen war also nicht entstanden, ebensowenig ließ sich Benzylalkohol nachweisen.

b) *Aus Benzaldehyd und Äthyl-magnesium-jodid.* In eine vom überschüssigen Magnesium abgegossene Ätherlösung von Äthylmagnesium-jodid wurde unter Kühlung mit Kältemischung und lebhaftem Schütteln langsam nicht ganz 1 Mol mit dem dreifachen Volumen Äther verdünnter Benzaldehyd eingetragen. An der Einfallstelle bildete sich zunächst eine breiige Abscheidung, die beim Schütteln verschwand, um einem sich am Boden absetzenden, feinkrystallinischen weißen Niederschlag Platz zu

Digitized by Google

machen. Dieser wurde mit Äther gewaschen, abgepreßt und drei verschiedene Präparate analysiert.

0,1280 g, 0,1998 g, 0,1914 g Subst.: 3,48 ccm, 5,42 ccm, 5,24 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

$C_9H_{11}OMgJ.1(C_2H_5)_2O$ (360,4). Ber. J 35,21 Gef. J 34,51, 34,46, 34,75.

Der Äther ist ziemlich fest gebunden, beim Stehen im Vakuum betrug der Gewichtsverlust nach 3 Stunden 5,0 Proc., nach 6 Stunden 5,2 Proc. und nach 20 Stunden 5,6 Proc. Die Zusammensetzung der auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate a und b ist demnach annähernd die gleiche, trotzdem sind sie nicht vollkommen identisch, denn das Präparat b enthält stets Benzaldehyd und auch etwas Benzylalkohol. Beim Kochen mit Benzol verschwindet der Benzaldehyd und der Benzylalkoholgehalt scheint zu steigen, die Hauptmenge bleibt unverändert und liefert beim Zersetzen Phenyl-äthyl-carbinol.

28. Da ein Überschuß von Benzaldehyd bei der Reaktion zwischen Benzaldehyd und Äthyl-magnesium-halogenid die Bildung von Benzylalkohol begünstigt, so haben wir auch die *Einwirkung von Benzaldehyd auf die Brommagnesiumverbindung des Phenyl-äthyl-carbinols* studiert, um zu zeigen, daß dabei kein Benzylalkohol entsteht: Die durch Umsetzung von 3,8 g Magnesium, 17,7 g Äthylbromid und 20 g Carbinol gewonnenen Krystalle wurden nach dem Absaugen und Waschen in 200 ccm Benzol gelöst, nach Abdestillieren von etwa 60 ccm Flüssigkeit (zur Entfernung des in den Krystallen enthaltenen Äthers) langsam 11 g Benzaldehyd zugegeben und das Gemisch 3 Stunden gekocht. Äthylen entwickelte sich dabei nicht. Benzaldehyd war mit Bisulfitlösung nicht mehr nachzuweisen. Bei der Destillation des nach Abdampfen des Benzols verbleibenden Öls gingen in zwei Versuchen bei 18 mm zwischen 95° und 100° 8 bzw. 12 g über, einige weitere Gramme bis 120° und es blieb ein sehr beträchtlicher hochsiedender Rückstand, 12 bzw. 15 g. Weder Phenylpropylen noch Benzylalkohol wurden gefunden.

Benzaldehyd und Isobutyl-magnesium-bromid.

29. Eine Isobutyl-magnesium-bromid-Lösung, erhalten aus 6 g (0,25 Mol) Magnesiumspänen und 27,4 g (0,2 Mol) Isobutylbromid in 100 ccm absol. Äther, wurde unter häufigem kräftigen Schütteln im Verlaufe von $^1/_2$ Stunde mit 21,2 g (0,2 Mol) durch 25 ccm Äther verdünntem Benzaldehyd versetzt und das Gemisch anschließend *3 Stunden* bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das bei Zugabe des Benzaldehyds in reichlicher Menge entweichende Gas wurde in bromhaltiges Chloroform geleitet und das aus der Chloroformlösung gewonnene Bromid durch seinen Siedep. 146—150° als Isobutylendibromid identifiziert. Zersetzung und Aufarbeitung wie bei 7.

Digitized by Google

a) 8,6 g Bisulfitverbindung, 21,2 g Siedep.$_{15}$ 95—124°, 0,5 g Rückstand, 6,2 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 2,6 g Benzylalkohol. — b) 12,0 g Bisulfitverb., 20,5 g Siedep.$_{15}$ 93—125°, 0,5 g Rückstand, 6,2 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 2,6 g Benzylalkohol.

30. Mengenverhältnisse wie 29; nach Zufügen des Benzaldehyds wurde der Äther verdampft, der Rückstand in 200 ccm Benzol aufgenommen, etwa $^1/_3$ des Lösungsmittels abdestilliert und dann 8 Stunden gekocht. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 25,9 g Siedep.$_{15}$ 96—124°, 0,5 g Rückstand, 13,1 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 5,5 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung 25,8 g Siedep.$_{13}$ 94—123°, 1 g Rückstand, 17,4 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 7,8 g Benzylalkohol.

31. 9 g (0,375 Mol) Magnesium, 41,1 g (0,3 Mol) Isobutylbromid, 21,2 g (0,2 Mol) Benzaldehyd wie 30. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 29,3 g Siedep.$_{16}$ 100—123°, 0,1 g Rückstand, 5,8 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 2,5 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 28,7 g Siedep.$_{13}$ 105—123°, 0,5 g Rückstand, 4,9 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 2,1 g Benzylalkohol.

32. 6 g (0,25 Mol) Magnesium, 27,4 g (0,2 Mol) Isobutylbromid, 31,8 g (0,3 Mol) Benzaldehyd wie 30. a) *Keine* Bisulfitverbindung, 28,2 g Siedepunkt$_{15}$ 96—124°, 5,5 g Rückstand, 22,7 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 9,5 g Benzylalkohol. — b) *Keine* Bisulfitverbindung, 29,8 g Siedep.$_{13}$ 94 bis 122°, 5 g Rückstand, 28,3 g p-Nitrobenzoesäure-benzylester = 11,9 g Benzylalkohol.

33. *Magnesiumdibromid-di-benzaldehyd* (La.). Zu nach den Angaben von F. Ahrens und A. Stapler[1]) in absol. Äther bereitetem Magnesiumdibromid (12 g Brom, 1,8 g Magnesium in 50 ccm Äther) läßt man unter Eiskühlung innerhalb 5 Minuten bei kräftigem Schütteln 22 g (mehr als 2 Mol) mit dem gleichen Volumen Äther verdünnten Benzaldehyd zufließen; es entsteht zunächst eine dicke schmierige Masse, die dann bald zu einem gelbweißen Krystallpulver erstarrt. Das Reaktionsprodukt wird mehrere Male dekantierend mit Äther gewaschen, 25 Minuten stark abgepreßt und analysiert; es verflüssigt sich größtenteils bei 153—155°.

0,2141 g Subst.: 0,3162 g CO_2, 0,0582 g H_2O. — 0,1771 g Subst.: 8,95 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

$MgBr_2.2C_6H_5CHO$ (396,3)	Ber. C 42,39	H 3,05	Br 40,34
	Gef. „ 40,28	„ 3,04	„ 40,39.

Zur Bestimmung des Benzaldehyds wurden 17,7 g Magnesiumdibromiddibenzaldehyd im Kolben mit angeschlossenem absteigenden Kühler mit 50 ccm Wasser zerlegt. Die Zersetzung vollzog sich ohne sichtbare Reaktion, es bildeten sich zwei wasserhelle Schichten, Äther war auch bei Erwärmen im Wasserbade auf 80—90° nicht nachzuweisen. Die Ausbeute an Benzaldehyd-bisulfitverbindung betrug 18,7 g, das sind 96 Proc. d. Th.

[1]) B. 38, 3264 (1905).

Digitized by Google

34. *Äthyl-magnesium-bromid und Aceton* (Sch.). Zur Umsetzung gelangt unter guter Kühlung eine ätherische Lösung von 18 g Magnesium und 81 g Äthylbromid mit 44 g reinem Aceton (in 50 ccm Äther), also annähernd äquimolekulare Mengen. Nach beendeter Reaktion wird der Äther auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand in 250 ccm Benzol aufgenommen und nach Abdestillieren von etwa noch 50 ccm zur Entfernung des letzten Äthers das Gemisch 3 Stunden gekocht. Anschließend dunstet man das Benzol ab, den letzten Rest entfernt man tunlichst durch Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbade. Die zurückbleibende Krystallmasse wird mit 10-proc. Salzsäure zersetzt und die Ölschicht abgehoben, nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat sind es 36 g.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit lassen sich durch Aussalzen mit Kaliumcarbonat noch 6,5 g Öl gewinnen, die mit der Hauptmenge vereinigt werden. Bei erstmaliger Destillation im Kolonnenapparat wurden zwischen 35° und 60° 0,5 g, von da bis 98° 4,5 g erhalten, der größte Teil siedete zwischen 98° und 105°, 30 g, im Kolben befanden sich alsdann noch 7 g Rückstand. Abermals destilliert, lieferte die Hauptfraktion 25 g vom Siedep. 98—102° (Siedepunkt des reinen Dimethyl-äthyl-carbinols 101—102°). Zur Identifizierung etwa entstandenen Propylalkohols[1]) wurden die zwischen 60° und 98° übergegangenen Anteile mit p-Nitrobenzoylchlorid in ätherischer Lösung 12 Stunden gekocht. Bei der üblichen Aufarbeitung verblieb nur ein ganz geringer Destillationsrückstand (weniger als 0,1 g), er schmolz auch nach mehrmaligem Umlösen zwischen 55 und 60° und stellt wahrscheinlich den p-Nitrobenzoesäureester des Äthyl-dimethyl-carbinols vor. Verschiedentliche Wiederholung des Versuchs auch unter abgeänderten Bedingungen führte zu ähnlichen Resultaten; Isopropylalkohol wurde nie gefunden.

Die Möglichkeit, daß Isopropylalkohol in einem Gemenge mit viel Dimethyl-äthyl-carbinol nachgewiesen werden kann, ließ sich einwandfrei sicherstellen: 5 g Dimethyl-äthyl-carbinol wurden mit 20 g p-Nitrobenzoylchlorid in 40 ccm absol. Äther 15 Stunden gekocht, bei anschließender Destillation im Kolonnenapparat gingen bei 85—88° 4,6 g farbloser Flüssigkeit über, es war reines *2-Methyl-2-Chlorbutan.*

0,2238 g Subst.: 0,2993 g AgCl.

$C_5H_{11}Cl$ (106,6). Ber. Cl 33,28 Gef. Cl 33,08

Ferner wurde ein künstlich bereitetes Gemisch von 1 g Isopropylalkohol und 10 g Dimethyl-äthyl-carbinol mit 25 g Säurechlorid 2 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Nach Aufnehmen der Schmelze in Äther, Entfernen der p-Nitrobenzoesäure und des überschüssigen Säurechlorids

[1]) Siedep.$_{760}$ des reinen Isopropylalkohols 82°.

Digitized by Google

durch Ausschütteln mit Sodalösung und Verjagen des Äthers ließen sich aus dem Destillationsrückstand 0,8 g reiner p-Nitrobenzoesäure-isopropylester vom Schmelzp. 111° isolieren.

35. *Phenyl-magnesium-bromid und Propionaldehyd* (Sch.). Zu einer Phenyl-magnesium-bromid-Lösung, bereitet aus 6,2 g Magnesium und 40,6 g Brombenzol in 100 ccm Äther, läßt man unter Kühlung 15 g Propionaldehyd fließen, destilliert nach beendeter Reaktion den Äther ab, nimmt die Substanz in 200 ccm Benzol auf und kocht nach nochmaligem Abdampfen von etwa 70 ccm des Lösungsmittels 3 Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wird mit überschüssiger 10-proc. Salzsäure zersetzt, mit Benzol ausgezogen, die Benzolschicht getrocknet, und das nach Abdestillieren des Benzols verbleibende Öl mehrfach unter vermindertem Druck fraktioniert. Die dritte Destillation ergab bei 20 mm bis 95° 1,4 g, zwischen 95° und 102° 6,3 g, ab 103° bis 110° 10,3 g, im Kolben befanden sich noch einige Gramme hochsiedender Rückstand. Die erste Fraktion entfärbte Brom und alkalische Permanganatlösung, sie bestand größerenteils aus Phenylpropylen. Die beiden bis 102° übergegangenen Fraktionen wurden mit p-Nitrobenzoylchlorid in ätherischer Lösung gekocht. In dem nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile bleibenden Rückstand war p-Nitrobenzoesäurebenzylester trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches niemals nachzuweisen.

B. Zimtaldehyd und Alkyl-magnesium-halogenide.

Nachdem die kürzlich erschienene Mitteilung von K. Hess und W. Wustrow[1]) die von Hess und Rheinboldt mit Benzaldehyd gewonnenen Resultate für Croton- und Zimtaldehyd bestätigt hat, haben wir auch diese Untersuchung, soweit sie für uns von Wichtigkeit schien, wiederholt. Eines der Hauptresultate von Hess und Wustrow ist, daß es möglich sein soll, die die Alkoholbildung aus den Aldehyden begleitende Alkylenabspaltung direkt analytisch durch Erhitzen der *isolierten Anlagerungsprodukte*, z. B. von $C_6H_5CH{:}CHCHO \ldots MgBrC_2H_5$, zu verfolgen. Die darauf bezüglichen Angaben können wir nicht bestätigen Wir haben uns bei der Nachprüfung auf die Versuche mit Zimtaldehyd beschränkt. Hess und Wustrow erhielten aus Zimtaldehyd und Äthyl-magnesium-bromid in konz. ätherischer Lösung das Reaktionsprodukt als *eigelbe, ölige* Ausscheidung, die sich mit Äther und Petroläther zu einem gelblichgrünen Pulver von der Formel $C_6H_5CH{:}CHCHO \ldots MgBrC_2H_5$, das ausdrücklich für *ätherfrei* erklärt wird, zerreiben ließ. Wir bekamen beim Arbeiten in verdünnterer Lösung nach einer geringen anfäng-

[1]) A. **437**, 256 (1924).

Digitized by Google

lichen schleimigen gelbgrünen Abscheidung die Hauptmenge in prächtigen *weißen Krystallen.* Diese Krystalle hatten, zwischen Filtrierpapier trocken gepreßt und sofort analysiert, nach Elementaranalyse und Brombestimmung die Formel C_6H_5CH: $CHCH(OMgBr)C_2H_5 + 1(C_2H_5)_2O$, waren also zweifellos ein *Monoätherat* (Vers. 1). Im Vakuum bei der Temperatur des siedenden Methylalkohols erlitten sie eine Gewichtsabnahme, die einem Mol Äther entspricht (2), Zu allem Überfluß haben wir auch noch den Äther direkt nach Zerlegen des Salzes mit Wasser durch seinen Siedepunkt identifiziert (3). Hess und Wustrow teilen eine Analyse mit, wonach ihr allerdings etwas anders vorbehandeltes und nicht krystallisiertes Präparat genau den *einem Mol Äthylen entsprechenden Gewichtsverlust* erfuhr, und Magnesium- und Brombestimmung des Rückstandes stimmten auf die von ihnen angenommene Formel. Wir fanden in einer Reihe von Versuchen stets eine annähernd doppelt so große Abnahme, ehe das Gewicht konstant wurde, und auch für den Trocknungsrückstand ganz andere Analysenwerte. Die Zahlen von Hess und Wustrow können daher nur Zufallswerte sein. Daß beim Erhitzen der aus Zimtaldehyd und Äthyl-magnesium-bromid entstehenden Magnesiumverbindung jedenfalls keine *quantitative* Äthylenabspaltung eintritt, geht auch daraus hervor, daß ein genau nach der Vorschrift von Hess und Wustrow getrocknetes Präparat nach dem Zerlegen mit Wasser noch reichliche Mengen von 1-Phenyl-pentadien-1,3 lieferte (4).

Es soll indessen nicht bestritten werden, daß Zimtaldehyd ebenso wie Benzaldehyd bei der Behandlung mit Äthyl-magnesiumbromid Reduktion erfährt, aber die Alkoholbildung hält sich innerhalb derselben Grenzen, wie wir sie für den Benzaldehyd nachgewiesen haben. Auf eine quantitative Durcharbeitung der Reaktion haben wir verzichtet, weil der Zimtalkohol beim Kochen mit p-Nitrobenzoylchlorid in ätherischer Lösung wesentlich langsamer und unvollständiger esterifiziert wird (Vers. 5) als Benzylalkohol und scharfe Resultate daher doch nicht erwartet werden konnten.

Auch über die Einwirkung von *Isobutyl-magnesium bromid* auf Zimtaldehyd machen Hess und Wustrow einige Angaben, mit denen wir uns nicht einverstanden erklären können. Das Umsetzungsprodukt ist in diesem Falle ätherlöslich und nicht krystallisierbar. Wir stellten fest, daß das aus Isobutyl-styryl-carbinol und Alkyl-magnesium-bromid erhältliche

Digitized by Google

Brom-magnesium-alkoholat $C_6H_5CH:CH.CH(OMgBr).C_4H_9$ + $(C_8H_5)_2O$ (?) ebenfalls in Äther gut löslich ist und auch keine Neigung zur Krystallisation besitzt. Aus diesem analogen Verhalten kann man wohl mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf Identität beider Präparate schließen. Wegen der unerquicklichen Eigenschaften der Substanz verzichteten wir auf Analyse und nähere Untersuchung; es geht aber aus der Arbeit von Hess und Wustrow selbst hervor, daß ihre Angaben darüber nicht richtig sein können, da sie sich widersprechen. Es wird nämlich einerseits durch eine Reihe von Analysen belegt, daß das durch Behandeln mit Petroläther fest erhaltene Reaktionsprodukt aus Zimtaldehyd und Isobutyl-magnesium-bromid sehr leicht *quantitativ Butylen abspalte*; ja selbst schon durch mehrstündiges Kochen mit Äther wird ein Präparat erhalten, das nach kurzem Trocknen genau der Zusammensetzung des *Brommagnesium-zimtalkoholats* entspricht. Andererseits aber wird in einem späteren Versuche die gesamte aus 3,6 g Magnesium, 15 g Isobutylchlorid und 20 g Zimtaldehyd in 15 ccm Äther entstehende Substanz in gleicher Weise behandelt, das entweichende Butylen in Brom geleitet und so 2,8 g Isobutylenbromid erhalten. Das sind 8,5 Proc. d. Th.! Das gewonnene, ausdrücklich als „*butylenfrei*" bezeichnete Material gab nach der Behandlung mit Acetylchlorid in sehr schlechter Ausbeute eine Flüssigkeit, die nur zu $^2/_5$ aus Zimtalkoholacetat bestand, die übrigen $^3/_5$ waren 1-Phenyl-5-methyl-hexadien-1,3, bei dem natürlich eine Butylenabspaltung nicht vor sich gegangen sein kann! — Die im obigen Versuch gefundenen Mengen Isobutylenbromid und Zimtalkohol deuten übereinstimmend dahin, daß höchstens etwa 20 Proc. des Zimtaldehyds nach folgender Gleichung reagiert haben:

$$C_6H_5CH:CH.CHO + MgBrC_4H_9 = C_6H_5CH:CH.CH_2OMgBr + C_4H_8.$$

Nach dem früher Gesagten sind das ganz die Zahlen, wie sie beim Arbeiten in ätherischer Lösung zu erwarten sind. Das Hauptprodukt der Reaktion ist Isobutyl-styryl-carbinol, bzw. der durch Wasserabspaltung daraus hervorgehende Kohlenwasserstoff (vgl. Vers. 9).

Zum Beweise, daß die aus Zimtaldehyd und Isobutyl-magnesium-chlorid entstehende Verbindung und das Chlormagnesium-alkoholat des Isobutyl-styryl-carbinols nicht identisch sind, wird von Hess und Wustrow angeführt, daß ersteres mit Acetylchlorid 30 Proc. Zimtaldehyd zurückliefere, letzteres nicht. Die zweite Angabe ist ohne Zweifel richtig, die Beweisführung für die erste Behauptung können wir dagegen nicht als stichhaltig anerkennen: Hess und Wustrow haben Zimtaldehyd zu Isobutyl-magnesium-chlorid in Äther zugetropft, unmittelbar nach beendetem Zusammengeben mit Acetylchlorid versetzt und bei der Aufarbeitung 30 Proc. Zimtaldehyd zurückerhalten. Der Versuch wird so gedeutet, daß bei Zugabe des

Digitized by Google

Acetylchlorids aller Zimtaldehyd bereits in das Anlagerungsprodukt $C_6H_5CH{:}CH.CHO \ldots MgClC_4H_9$ (VIII) (das nach der Hessschen Ansicht beim Zersetzen mit Wasser quantitativ Isobutyl-styryl-carbinol liefern soll), umgewandelt gewesen sei und daß dieses mit dem Acetylchlorid unter teilweiser Rückbildung des Aldehyds reagiere. Wir dagegen erklären das Ergebnis damit, daß zurzeit des Acetylchlorid-zusatzes erst 70 Proc. des Zimtaldehyds zu der mit Wasser zu dem Carbinol zerlegbaren Verbindung $C_6H_5CH{:}CH.CH(OMgCl).C_4H_9$ umgesetzt waren, der Rest des Aldehyds war noch unverändert oder in das Anlagerungsprodukt VIII (das nach unserer Ansicht aber mit Wasser quantitativ Zimtaldehyd zurückbildet) verwandelt. Wir konnten das dadurch beweisen, daß wir, als bei sonst gleicher Versuchsanordnung nicht Acetylchlorid zugefügt, sondern sofort mit Wasser zerlegt wurde, ebenfalls 30 Proc. Zimtaldehyd zurückerhielten (8).

Beschreibung der Versuche.

Zimtaldehyd und Äthyl-magnesium-bromid.

1. Die aus 1,2 g Magnesiumspänen und 5 g Äthylbromid in 15 bis 20 ccm absolutem Äther erhaltene, vom überschüssigen Magnesium abgegossene Grignardlösung wurde unter fortgesetztem Umschütteln bei — 15 bis — 20° tropfenweise mit 4,7 g in 20 ccm Äther aufgenommenen Zimtaldehyd versetzt. Ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes schied sich als schwach gelber, halbfester Bodensatz ab, die Hauptmenge krystallisierte in farblosen, derben Drusen oder Warzen, und zwar mitunter schon kurz bevor aller Zimtaldehyd eingetragen war, in der Regel erst bei ruhigem Stehen in der Kältemischung. Nach 3—4 Stunden war die Krystallisation im allgemeinen beendet. Zur Analyse wurde die Substanz 3—5 Minuten lang zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt und sofort zur Wägung gebracht. Die Werte von sechs verschiedenen Abpressungen aus 4 Darstellungen schwankten für Kohlenstoff zwischen 51,08 und 52,16 Proc., für Wasserstoff von 6,50—6,99 Proc. und für Brom zwischen 22,46 und 23,94 Proc. Die folgenden Zahlen sind das arithmetische Mittel aller dieser Bestimmungen:

$C_6H_5CH{:}CHCH(OMgBr)C_2H_5.(C_2H_5)_2O$ (339,4)

Ber.	C 53,03	H 6,83	Br 23,55	Mg 7,17
Gef.	„ 51,56	„ 6,68	„ 23,32	„ 6,97.

$[C_6H_5CH{:}CHCH(OMgBr)C_2H_5$ (265,3)

Ber.	C 49,75	H 4,94	Br 30,12	Mg 9,17.]

Um die durchschnittlich viel zu niedrigen Kohlenstoffwerte zu erklären, nahmen wir ursprünglich an, daß die Präparate Magnesiumhydroxyd

Digitized by Google

enthalten könnten. Deshalb wurde nach dem Zerlegen mit Wasser das Verhältnis von Brom- zu Hydroxylionen bestimmt: 0,6718 g Subst. wurden in 50 ccm $^n/_5$-Salpetersäure gelöst, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und in 25 ccm der Lösung das Halogen nach Volhard bestimmt, in anderen 25 ccm die überschüssige Säure mit $^n/_{10}$-Natronlauge zurücktitriert. Verbraucht: 20,12 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung, 19,84 ccm $^n/_{10}$-Salpetersäure. Das Verhältnis ist also genau 1 : 1, und dasselbe ergab sich in zwei weiteren Versuchen. Aus der Summe der verbrauchten Kubikzentimeter Silbernitrat- und Salpetersäurelösung läßt sich die Menge des vorhandenen Magnesiums errechnen (gef. 6,80—7,23 Proc.). Es ergibt sich aus all diesen Bestimmungen, daß die zu niedrigen Kohlenstoffwerte wohl kaum anders als damit erklärt werden können, daß trotz aller Vorsicht und Schnelligkeit des Arbeitens doch etwas Krystalläther durch Luftfeuchtigkeit verdrängt worden ist. Die nicht sehr beträchtlichen Mengen Zimtalkoholmagnesium-Verbindung, $C_6H_5CH{:}CH.CH_2(OMgBr).(C_2H_5)_2O$, die dem Präparat beigemischt sein dürften, sind nicht imstande, den Kohlenstoffmangel ausreichend zu deuten.

2. Beim Trocknen über siedendem Methylalkohol im Vakuum der Wasserstrahlpumpe wurde eine größere Probe frisch abgepreßter Substanz in 12 Stunden gewichtskonstant: 2,6045 g nahmen um 0,5072 g ab, das sind 19,5 Proc. Der Gewichtsverlust entspricht annähernd dem für 1 Mol Äther berechneten (21,8 Proc.). Die leider von vornherein durch ziemlich viel schleimige Abscheidung verunreinigte Substanz wurde vor (C 50,59, H 6,69, Br 22,61, Mg 6,86) und nach dem Trocknen (C 46,81, H 5,25, Br 27,61, Mg 9,68) analysiert; die Veränderung des Kohlenstoffgehaltes steht ebenfalls ziemlich gut mit der Annahme in Einklang, daß der Gewichtsverlust aus Äther bestand. Aber die angeführten Zahlen zeigen zugleich, daß die Ätherabgabe nicht das einzige ist, was beim Trocknen vor sich geht, denn die Werte der getrockneten Substanz sind für Kohlenstoff und Brom viel niedriger, als sich für die ätherfreie Brom-magnesium-Verbindung des Äthyl-styryl-carbinols berechnet (vgl. oben). Offenbar tritt gleichzeitig Zersetzung ein, die mit einem Rückgang des titrierbaren Broms verbunden ist. Das zeigt sich noch deutlicher, wenn nicht sofort bei 65°, sondern erst bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet wird: Eine Probe frisch bereiteter Substanz verlor z. B. in 10 Tagen 13 Proc. an Gewicht, ohne aber damit gewichtskonstant geworden zu sein. Trotzdem war der Kohlenstoffgehalt bereits um 4,5 Proc., also um mehr gesunken, als sich für Verlust von 1 Mol Äther berechnet, und als das so vorgetrocknete Präparat nun bei 65° im Vakuum weiter getrocknet wurde, erlitt es nochmals einen Gewichtsverlust von 21 Proc. Dabei destillierte ein Öl ab und kondensierte sich in den kälteren Teilen des Apparates. Der Rückstand enthielt nur noch 27 Proc. Kohlenstoff, aber auch nur 25 Proc. titrierbares Brom; das Verhältnis von OH′:Br′, das ursprünglich wie stets 1 : 1 war, hatte sich auf 3 : 1 verschoben. Sicherlich sind es geringe Mengen Wasser, deren Hinzukommen bei den häufigen Wägungen unvermeidlich ist, welche diese weitgehende Veränderung der sehr hygroskopischen Substanz bewirken.

Digitized by Google

3. *Direkter Nachweis des Äthers.* Das krystallisierte Reaktionsprodukt aus 4,8 g Magnesium, 20 g Äthylbromid und 17,8 g Zimtaldehyd in 120 ccm Äther wurde 10 Min. lang abgepreßt und zur Entfernung etwa noch anhaftenden Äthers $^1/_2$ Stunde an der Wasserstrahlpumpe getrocknet. Die verbliebenen 16,5 g wurden mit verdünnter Säure zersetzt und die Lösung erhitzt; das in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage gesammelte Destillat bildete zwei Schichten, die obere, 2,7 g (statt der berechneten 3,6 g) wurde abgehoben. Geruch und Siedepunkt identifizierten sie einwandfrei als Äther.

4. *Untersuchung der bei 65° getrockneten Substanz.* 9,25 g frisch abgepreßte, nur an vereinzelten Stellen etwas gelb gefärbte Krystalle wurden in einem Rundkolben bei 15 mm im Wasserbade von 65° erwärmt; innerhalb von 8 Stunden war nach einem Gewichtsverlust von 1,7 g (das sind 18,4 Proc.) Konstanz eingetreten. Der teilweise gelb bis gelbrot gefärbte Körper lieferte beim Zerlegen mit Ammoniumchloridlösung einen hellgelben, dicköligen Rückstand (etwa 4,5 g); er wurde mit 4,5 g p-Nitrobenzoylchlorid in absolut ätherischer Lösung 12 Stunden gekocht. Die Aufarbeitung gab 3,7 g, also über 90 Proc. p-Nitrobenzoesäure zurück; mithin können nur geringe Mengen Ester entstanden sein. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des Äthers ein gelbes Öl, von dem bei der Destillation unter 14 mm Druck zwischen 110° und 150° 1,85 g als hellgelbe Flüssigkeit übergingen, der Rest blieb als zähes, braunes Harz zurück. Bei erneuter Fraktionierung siedeten 1,4 g zwischen 110° und 120°. Die Substanz war *1-Phenyl-pentadien-1,3* [1]), wie weiter durch Umwandlung in das bei 152—156° schmelzende Tetrabromid [2]) bewiesen wurde.

5. Die *Veresterung des Zimtalkohols* bleibt beim Kochen mit p-Nitrobenzoylchlorid in ätherischer Lösung unvollständig; selbst nach 70stündigem Erhitzen konnten nur 72 Proc. Ester gewonnen werden. Sie verläuft dagegen, wie schon Hess und Wustrow fanden, quantitativ in Pyridinlösung. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 76—77°. — Kocht man *Äthylstyryl-carbinol* in ätherischer Lösung mit p-Nitrobenzoylchlorid, so erhält man zum größten Teil den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff; auch beim Arbeiten in Pyridinlösung gelang es uns nicht, den Ester in krystallisierter Form zu erhalten.

6. *Zimtaldehyd und Isobutyl-magnesium-halogenid.* Das von Hess und Wustrow beschriebene Darstellungsverfahren [3]) für das Isobutyl-styryl-carbinol läßt sich durch einige kleine Abänderungen verbessern. Zunächst ist zur besseren Ausnützung des Isobutylbromids eine Erhöhung der Menge des reagierenden Magnesiums auf 2,5 g geboten — 13 g Isobutylbromid erfordern zum mindesten 2,3 g —; weiterhin empfiehlt es sich, unter Kühlung mit Kältemischung zu arbeiten und schließlich das Reaktionsgemisch vor der Zersetzung einige Stunden stehen zu lassen. Man erhält so 8,7 g

[1]) A. Klages, B. 40, 1769 (1907), Siedep.$_{16}$ 116°.
[2]) L. Baidakowski, C. 1906, I, 350.
[3]) A. a. O. S. 268.

Digitized by Google

Carbinol vom angegebenen Siedepunkt; den Schmelzpunkt fanden wir 2—3° höher.

7. *p-Nitrobenzoesäureester des Isobutyl-styryl-carbinols.* Zu 1 g Carbinol in 5 ccm Pyridin wird die Lösung von 1,2 g p-Nitrobenzoylchlorid in 2 ccm Chloroform gegeben; es beginnt alsbald Krystallabscheidung. Aus Alkohol krystallisiert der Ester in schwach gelben, aus kleinen Prismen bestehenden Schuppen vom Schmelzp. 103—104°.

0,2106 g Subst.: 8,2 ccm trockener N (19°, 733 mm).

$C_{20}H_{21}O_4N$ (339,2) Ber. N 4,13 Gef. N 4,39.

8. *Sofortige Zerlegung des Reaktionsproduktes von Zimtaldehyd mit Isobutyl-magnesium-halogenid.* a) In eine aus 2 g Magnesiumspänen und 8,5 g Isobutylchlorid bereitete ätherische Grignardlösung wurden unter Kühlung mittels Kältemischung 9,5 g Zimtaldehyd im Laufe einer Minute eingetragen, danach sofort mit Ammoniumchloridlösung zerlegt. Beim Schütteln mit Bisulfitlauge schieden sich 5 g Bisulfitverbindung ab, sie entsprechen 30 Proc. des angewandten Aldehyds. — b) Zur Einwirkung gelangten 3 g Magnesium, 13,7 g Isobutylbromid und 9,5 g Zimtaldehyd (also etwa $^1/_2$ Mol Überschuß an Grignard-reagens); erhalten 2 g Aldehyd-bisulfitverbindung, entsprechend 12 Proc. Zimtaldehyd.

Die öligen Rückstände lieferten bei der Vakuumdestillation Isobutyl-styryl-carbinol in befriedigender Ausbeute und Reinheit; Zimtalkohol konnte als Naphthylurethan nicht gefaßt werden.

9. *Erhitzen des Reaktionsproduktes in Äther.* a) In 25 ccm Äther wurden 1,2 g Magnesium, 6,0 g Isobutylbromid und 4,6 g Zimtaldehyd unter Kühlung durch Kältemischung zur Reaktion gebracht. Auf Zusatz von Petroläther fiel ein gelbes Öl aus; es wurde nach 3 stündigem Stehen von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit je 15 ccm Petroläther dekantierend gewaschen und in 30 ccm Äther $4^1/_2$ Stunden gekocht. Nach Abdampfen des Äthers im Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von 60° blähte sich die Substanz auf und wurde dann fest. Nach der Zerlegung ergab sich ein gelbes Öl (etwa 4,5 g), von dem 4,2 g größtenteils zwischen 148° und 155° unter 15 mm übergingen, im Kolben verblieben etwa 0,5 g Rückstand. Wiederholte Fraktionierung lieferte schließlich 0,5 g vom Siedep. 137—148°, 1,5 g Siedep. 148—152° und 1,2 g vom Siedep. 154—156°. Aus der ersten Fraktion ließen sich 0,25 g Cinnamyl-naphthyl-urethan vom Schmelzp. 114 bis 115° gewinnen. Fraktion 2 und 3 erstarrten bei einigem Stehen in Eiswasser, mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin entstanden 2,7 g zwischen 97° und 101° schmelzender, somit fast völlig reiner Isobutyl-styrylester; trotz des Erhitzens ist also das Carbinol das Hauptprodukt.

Genau wie beim Benzaldehyd wird auch hier die Reduktion zum Alkohol durch überschüssigen Aldehyd begünstigt (Vers. b), durch überschüssige Grignardverbindung verhindert (Vers. c): b) In eine aus 1,8 g Magnesiumspänen und 10,5 g Isobutylbromid bereitete siedende ätherische Lösung wurden langsam 10 g Zimtaldehyd zugetropft und 4 Stunden lebhaft gekocht. Zimtaldehyd war dann mit Bisulfit nicht mehr nachweisbar. Durch wiederholte Fraktionierung wurden etwa 3,5 g unscharf unterhalb

Digitized by Google

145° siedendes Destillat gewonnen, das in Übereinstimmung in einem analogen Versuch von Hess und Wustrow als Gemisch von Zimtalkohol und Phenyl-methyl-hexadien zu betrachten ist. Etwa 5 g gingen weiterhin bis 160° über, waren also Carbinol. — c) wie b), aber 3 g Magnesium und 18,7 g Isobutylbromid, was etwa $^1/_8$ Mol Überschuß an Grignardverbindung bedeutet. Die Destillation begann erst bei 150° und lieferte bis 160° 8,4 g, die zum großen Teil beim Erkalten erstarrten (Carbinol). Zimtalkohol war also nicht oder so gut wie nicht entstanden.

Herr Dr. H. Holsten hat mich bei diesen Versuchen in vortrefflicher Weise unterstützt.

Über C-Alkylierung (Kernalkylierung) von Phenolen;

nach Versuchen von *F. Kremers*, *F. Roth* und *E. Tietze*

mitgeteilt von *L. Claisen*.[1])

[Aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingelaufen am 6. Februar 1925.)

Unter den anomalen Reaktionen, d. h. solchen, die anders verlaufen als man es nach der Theorie und nach schon bekannten Analogiefällen erwarten sollte, nehmen die *anomalen Metallsubstitutionen* (anomalen Metallaustausche) ein besonderes Interesse in Anspruch. Also jene Fälle, wo ein organisches Halogenid (Alkyl- oder Acylhalogenid) sich mit einer anorganischen oder organischen Metallverbindung so umsetzt, daß das Alkyl oder Acyl an einen anderen Platz tritt als an denjenigen, den vorher das Metall einnahm. Das Interesse an diesen Vorgängen erklärt sich einerseits aus der wichtigen Rolle, die sie in der Geschichte der Tautomerie gespielt haben und vielleicht noch weiter spielen werden, andererseits und wohl noch mehr aus dem Umstande, daß eine allseitig angenommene theoretische Erklärung für sie noch fehlt. Weder läßt sich voraussagen, wann sie eintreten, noch kann mit Sicherheit der Mechanismus angegeben werden, nach welchem sie ablaufen. Ein Eingehen auf die einzelnen Erklärungsversuche erübrigt sich, da diese

[1]) Vgl. hierzu die vorläufige Mitteilung Z. Ang. 36, 478 (1923).

Digitized by Google

noch vor kurzem von W. Wislicenus[1]) in einem Aufsatz „Ein ungelöstes Problem" zusammengestellt und besprochen worden sind. Im allgemeinen — auch Wislicenus gibt dem Ausdruck — hat man das Gefühl, daß alles, was sich auf Grund des *bisherigen* Tatsachenmaterials über die Frage sagen läßt, bereits gesagt worden ist, daß alle Erklärungsmöglichkeiten erschöpft und neue Gesichtspunkte daher nur von der Beibringung *neuer* Tatsachen zu erwarten sind.

Einen Beitrag zu dieser Frage — keinen theoretischen, sondern einen experimentellen — bringt nun auch die folgende Mitteilung, die sich auf die Umsetzung der Alkaliphenolate mit Alkylhalogeniden bezieht. Zu den Gruppen mit Neigung zu anomalem Metallaustausch gehört bekanntlich auch die Gruppe —CH=C(OMe)— (Me = K oder Na), die sich infolgedessen mit Alkylhalogeniden auf zweierlei Weise, entweder normal unter Bildung von —CH=C(OR)— (O-Alkylierung) oder anomal unter Bildung von —CR=C(OH)— bzw. —CHR—CO— (C-Alkylierung), umzusetzen vermag. Das erstere ist bei den Metall-*Phenolaten*, das letztere bei den Metall-*Enolaten* (den Natriumketonen CH_2=C(ONa)—R und den zahlreichen Ketoenolaten —CO—CH=C(ONa)— vom Typus des Natracetessigesters) der Fall. Aber diese Regel hat doch einige Ausnahmen: bei den Enolen wird sie durchbrochen durch die Oxymethylen-Verbindungen —CO—CH=CH(OH), aus deren Alkalisalzen, wie Claisen[2]) gezeigt hat, bei der Behandlung mit Alkylhalogeniden nicht die C-, sondern die O-Alkylderivate —CO—CH=CH(OR) entstehen; nach der anderen Richtung, bei den Phenolen, hat man als Ausnahmen das Resorcin, Orcin, Phloroglucin, Anthranol und Oxanthranol, aus denen man statt der zu erwartenden Phenoläther (oder meist zugleich mit diesen) die isomeren C-Alkylphenole erhält.[3])

[1]) Z. Ang. **34**, 257 (1921). [2]) A. **281**, 317, 366 (1894).

[3]) Vgl. hierzu die umfassenden Arbeiten von Herzig u. Zeisel über den Bindungswechsel bei Phenolen, M. **9**, 217, 882 (1888); **10**, 144, 735 (1889); **11**, 291, 311, 413 (1890); **14**, 376 (1893); ferner Herzig u. Wenzel, M. **27**, 781 (1906); Herzig u. Erthal, M. **31**, 827 (1910); **32**, 491 (1911); Kaufler, M. **21**, 993 (1900); Ott u. Nauen, B. **55**, 920 (1922); Fabre, C. **1923**, I, 600. — Über Alkylierung von Anthranol und Oxanthranol vgl. K. H. Meyer, A. **379**, 47 (1911); K. H. Meyer u. Schlösser, A. **420**, 126 (1920).

Digitized by Google

Das abweichende Verhalten der genannten Phenole erklärt sich ungezwungen aus der bei ihnen auftretenden Tautomerie und Desmotropie.[1]) Die Doppelnatur dieser Verbindungen — halb Phenol und halb Keton — kommt eben auch in den Alkalisalzen zum Vorschein und bewirkt, daß diese, weil zugleich den Alkaliphenolaten und den Natriumketonen ähnelnd, beim Umsatz mit Alkylhalogeniden *beide* Arten von Alkylderivaten nebeneinander bilden.

Von allen sonstigen Phenolen aber, namentlich von allen *einwertigen* Phenolen der Benzol- und Naphthalinreihe, hielt man es für sicher, daß sie normal reagieren, also stets und ausschließlich die O-Alkylderivate geben. In der Tat war, als unsere Arbeit begonnen wurde, kein einziger dem widersprechender Fall bekannt. Aber dieses Material, so umfangreich es auch ist, hat doch seine Lücken. Zunächst wird man in den wenigsten Fällen, wo Phenolalkyläther über die Alkaliphenolate hinüber dargestellt wurden, noch besonders auf etwaige Mitentstehung von Kernalkylderivaten geachtet haben. Wo es aber geschah, wo also die Untersuchung sich ausdrücklich darauf richtete, bei einem Phenol die Fähigkeit oder Unfähigkeit zur Bildung von C-Alkylderivaten festzustellen, hat man es in der Regel bei der Methylierung oder Äthylierung bewenden lassen und andere Alkylierungen nur selten vorgenommen. Stillschweigend nahm man also an, daß der Ausfall der Umsetzung hauptsächlich von der Art des Phenols, viel weniger von der des Alkyls, abhängt. Nun zeigen aber doch schon die auf die oben genannten Phenole bezüglichen Arbeiten von Herzig und Zeisel, daß selbst zwischen so nahen Verwandten wie dem Methyl und dessen höheren Homologen in der erwähnten Hinsicht bedeutende Unterschiede bestehen, die Kaufler[2]), der sich ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, dahin zusammenfaßt, daß mit zunehmender Größe und Verzweigung des aliphatischen Alkyls die Neigung zum

[1]) Andeutung von Tautomerie bei Resorcin und Orcin, ausgesprochene Tautomerie bei Phloroglucin, Desmotropie bei Anthranol und Oxanthranol. — Zur Annahme von Tautomerie bei Resorcin vgl. die Erörterung zwischen Herzig u. Zeisel einer- und Fuchs andererseits, B. 53, 886, 1518 (1920); 54, 249, 1404 (1921).

[2]) M. 21, 993 (1900).

Digitized by Google

Eintritt in den Kern stetig abnimmt. Beim Benzyl soll sie, nach demselben Autor, überhaupt nicht mehr vorhanden sein. Sonderbarerweise ist der damit gegebene Wink unbeachtet geblieben. Wenn es Alkyle gibt, die in der gedachten Hinsicht dem Methyl bedeutend *nachstehen*, so müßte es, sollte man denken, unter der großen Zahl bekannter Alkyle [1]) (namentlich der wasserstoffärmeren) auch solche geben, die bezüglich der Neigung zum Eintritt in den Kern das Methyl mehr oder weniger *übertreffen*. Nach Alkylen dieser letzteren Art mußte also gesucht und, falls sie sich fanden, festgestellt werden, ob mit ihnen nicht auch die Kernalkylierung der *gewöhnlichen* (der nichttautomeren) Phenole zu erreichen ist.

Aber noch andere Verhältnisse kommen hier in Betracht. Stellt man sich alle die Faktoren, die für das Ergebnis der Umsetzung von Einfluß sind oder sein können, zusammen, so sind es — einschließlich der schon erwähnten — die folgenden: 1. die Art des Phenols, 2. die Art des Alkyls, 3. die Art des Halogens oder des sonstigen Bestandteils (z. B. SO_4), woran das Alkyl gebunden ist, 4. die Art des Metalls in dem betreffenden Metallphenolat, namentlich ob Leicht- oder Schwermetall [2]), 5. die Temperatur, 6. das Medium, in welchem die Umsetzung vorgenommen wird. Wenn nun auch manches Wichtige und Interessante zu diesen Punkten schon in den bisherigen Arbeiten, namentlich in denen von Herzig und Zeisel und ihren Schülern enthalten ist, so steht die eigentlich *systematische*, d. h. Schritt für Schritt jeden einzelnen der erwähnten Einflüsse prüfende Bearbeitung doch noch aus. Wie sehr diese letzteren — in zum Teil noch unkontrollierbarer Weise — das Resultat ändern können, erhellt aus der Bemerkung von Herzig [3]), „daß die geringste Änderung in der Konzentration und Temperatur auf die Natur der sich bildenden Körper von großem Einfluß ist“; „trotz der größten Sorgfalt in bezug auf

[1]) Unter Alkyl sind hier und im folgenden *alle* einwertigen Alkoholradikale, also auch die der ungesättigten und der aromatischen Alkohole, verstanden.

[2]) Schwermetall z. B. bei der Alkylierung der Phenole nach Purdie und Irvine durch Erhitzen mit Silberoxyd und Alkyljodid (Houben-Weyl, Meth. 2. Aufl., III, 116).

[3]) In der Abhandlung von Herzig u. Erthal, M. 31, 827 (1910). Die Bemerkung bezieht sich auf die Methylierung des Orcins.

Digitized by Google

die Einhaltung der gleichen Bedingungen verlief kein Versuch wie der andere". Daß auch das Medium von erheblichem Belang sein kann, zeigt die von Herzig und Erthal[1]) festgestellte Tatsache, daß in wäßriger Lösung (bei starkem Überschuß an Alkali) die Kernalkylierung viel mehr begünstigt wird als in alkoholischer Lösung. Noch manche andere Beobachtungen solcher Art ließen sich anführen, aber insgesamt reichen sie doch nicht aus, sich von der Abhängigkeit der Umsetzung von den gegebenen Bedingungen ein einigermaßen klares Bild zu verschaffen. Völlige Aufklärung wird erst durch die freilich sehr mühsame und zeitraubende Einzeldurcharbeitung der obigen Punkte zu gewinnen sein.

Veranlassung für uns, diesem Gegenstand näher zu treten, war gegeben durch die vorausgegangenen Arbeiten über die *Umlagerung der Phenolallyläther*[2]), bei denen es sich ja ebenfalls um eine Kernalkylierung handelt, nur daß diese im Gegensatz zu den Herzig-Zeiselschen Reaktionen nicht direkt, sondern in zwei getrennten Schritten erfolgt:

$$C_6H_5.OK \xrightarrow{+Br.C_3H_5} C_6H_5.OC_3H_5 \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}OH\\C_3H_5\end{matrix}.$$

Nun war schon damals beobachtet worden, daß bei dem ersten dieser Schritte, bei der Darstellung der Phenolallyläther nach dem Claisen-Eislebschen Verfahren, durch Kochen der Phenole in acetonischer Lösung mit Allylbromid und Kaliumcarbonat, fast stets auch etwas von dem entsprechenden Allylphenol gebildet wird.[3]) Zunächst nahm man an, daß dieses über den Allyläther durch eine geringfügige Umlagerung desselben entstanden sei. Erst als sich zeigte, daß Phenolallyläther bei noch so langem Kochen in acetonischer Lösung auch nicht zum kleinsten Teil verändert wird — auch dann nicht, wenn man der Lösung diejenigen Substanzen, mit denen der Äther bei seiner Entstehung in Kontakt ist (KBr, K_2CO_3, $C_3H_5.Br$, C_6H_5OK, $C_6H_5.OH$), einzeln oder zusammen zusetzt —, konnte

[1]) M. 31, 827 (1910); 32, 491 (1911).

[2]) Claisen, B. 45, 3157 (1912); Claisen u. Eisleb, A. 401, 21 (1913); Claisen, A. 418, 69 (1919).

[3]) A. 418, 78, Fußnote (1919).

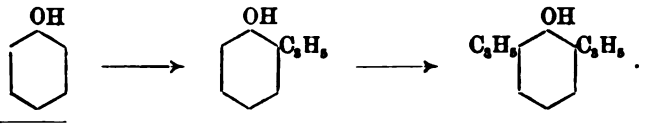
Digitized by Google

der Gedanke nicht mehr abgewiesen werden, daß es sich hier um eine *direkte* Kernalkylierung

$$C_6H_5.OK + Br.C_3H_5 = C_6H_4\begin{cases}OH\\C_3H_5\end{cases} + KBr$$

handelt. Damit hatte der Fall aber eine *grundsätzliche* Bedeutung gewonnen, weil er — unseres Wissens zum erstenmal — zeigte, daß auch die nichttautomeren Phenole wenigstens *einzelnen* Alkylhalogeniden gegenüber zu anomalem Metallaustausch befähigt sind.

In der Hoffnung, die Menge des zunächst nur wenige Procent ausmachenden Allylphenols steigern zu können, wurden die Reaktionsbedingungen dann in mannigfacher Weise abgeändert. Statt des Gemenges von Phenol und Kaliumcarbonat wurde fertiges Kalium- und Natriumphenolat genommen und dieses sowohl in acetonischer wie in alkoholischer Lösung mit Allylbromid auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt, aber ohne den gewünschten Erfolg. Nach vielen Versuchen zeigte sich endlich, daß für den Verlauf der Umsetzung das *Lösungsmittel* von ausschlaggebender Bedeutung ist. Als statt der bis dahin gebrauchten dissoziierenden Medien[1]) *nichtdissoziierende* (Benzol und Toluol) angewandt wurden, stieg die Menge entstandenen Kernalkylderivats von den früheren 1—3 Proc. sofort auf 60—70 Proc. und sank die Menge des Allyläthers von 95 auf 30 Proc. Damit war die bisherige Nebenreaktion also zur *Hauptreaktion* geworden. Die Untersuchung des phenolischen Anteils ergab, daß er hauptsächlich aus o-Allylphenol, zum kleineren Teil aus o,o-Diallylphenol[2]) bestand. Die Allylierung hatte also folgenden Verlauf genommen:



[1]) Ob *allgemein* die dissoziierenden Medien nach der einen und die nichtdissoziierenden nach der anderen Richtung wirken, ob ferner diese Wirkung stets im Verhältnis zu der größeren oder geringeren Dissoziationskraft des betreffenden Mediums steht, bleibt noch festzustellen.

[2]) Entstanden nach der Gleichung:

$$2C_6H_5.OK + 2Br.C_3H_5 = C_6H_3\begin{cases}OH\\C_3H_5\\C_3H_5\end{cases} + C_6H_5.OH + 2KBr.$$

Digitized by Google

Somit hat man jetzt *zwei* Wege, um zu den Allylphenolen zu gelangen; den indirekten über die Phenolallyläther und den direkten der Umsetzung der Alkaliphenolate mit Allylbromid. Beidemal — bei der zweiten Methode eigentlich gegen Erwarten[1]) — tritt das Allyl in die *Ortho*stellung ein. In dem vorliegenden einfachsten Falle wird man natürlich das erste Verfahren vorziehen, da es völlig quantitativ verläuft und nur das Monoallylderivat gibt, während bei dem zweiten die Abtrennung des nebenbei entstandenen Diallylphenols doch etwas Schwierigkeit macht. Dagegen wird in manchen anderen Fällen, wo die Umlagerung weniger glatt erfolgt, die zweite Methode eine willkommene Ergänzung sein.

Die besondere Neigung des Allylbromids zu anomalem Metallaustausch bei der in Rede stehenden Umsetzung hängt offenbar damit zusammen, daß das Halogen in ihm sehr locker, viel lockerer als in den Halogeniden der gesättigten Alkyle, gebunden ist. Der in dieser Hinsicht bestehende große Unterschied ist zuerst (um 1890) von Conrad, Hecht und Brückner[2]) gelegentlich ihrer umfassenden Untersuchungen über die Umsetzungsgeschwindigkeiten organischer Halogenide erkannt und mit den folgenden Zahlen belegt worden, welche zeigen, daß das Allylbromid in der leichten Austauschbarkeit des Broms nur von dem Benzylbromid übertroffen wird:

	Propyl	Äthyl	Allyl	Benzyl
Bromid	1	3,24	61,34	120,1.

Ursache dieser lockeren Bindung des Broms ist natürlich

---

[1]) Weil bei sonstigen anomalen Umsetzungen der Alkaliphenolate, z. B. bei der Benzolazotierung

$$C_6H_5.ONa + Cl.N_2.C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}OH\ (1)\\ N_2.C_6H_5\ (4)\end{cases} + NaCl,$$

der Rest meistens in die Parastellung tritt.

[2]) Ph. Ch. 3, 450 (1889); 4, 237, 631 (1890). Die Originalabhandlungen sind mir leider nicht zur Hand; die obigen Zahlen sind einem Zitat bei Vaubel [B. 24, 1692 (1891)] entnommen. — Zu sonstigen Nachweisen für die lockere Bindung des Allyls sowohl an Halogen wie auch an andere Elemente (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) vgl. Claisen u. Eisleb, A. 401, 21 (1913) und namentlich die zahlreichen neueren Arbeiten von v. Braun, beginnend mit B. 51, 79 (1918).

Digitized by Google

die in dem Allyl enthaltene Doppelbindung[1]) oder, wie man es neuerdings ausdrückt, die starke Valenzbeanspruchung des $Br.CH_2$— durch das anliegende Vinyl, das dem benachbarten Kohlenstoffatom soviel an Bindungskraft wegnimmt, daß für dessen Bindung an das Brom nur wenig übrig bleibt:

$$Br—CH_3 \qquad Br—CH_2—(CH=CH_2).$$

Weshalb nun allerdings die Lockerung der Halogenbindung sich gerade in der besagten Richtung, in der verstärkten Tendenz zur Bildung der Kernalkylderivate, auswirkt, ist vorläufig nicht zu sagen; sie *könnte* sich ja auch einfach in einer vermehrten Geschwindigkeit der Umsetzung zu dem O-Alkylderivat äußern. Vielleicht deshalb, weil dadurch das Halogenid (im Sinne der Michaelschen Additionshypothese) zu einer leichteren Anlagerung an die Gruppe —CH=C(OMe)— befähigt wird. Wenn also auch der *Grund* für diese Beziehung zurzeit noch nicht klar liegt, die Beziehung an sich ist zweifellos vorhanden, sie zeigt sich deutlich darin, daß bei den Halogeniden der Reihe

Allyl, Methyl, Äthyl, Äthylhomologe

die Neigung zur Bildung von Kernalkylderivaten in demselben Maße sinkt wie die Bindungsfestigkeit des Halogens steigt.[2]) Wenn dies nun der Fall ist, so müssen Halogenide, in denen das Halogen noch weniger fest als im Allylbromid gebunden ist, noch entsprechend mehr zur Kernalkylierung geneigt sein. Ein Bromid dieser Art ist das *γ,γ-Dimethyl-allylbromid* (*Isoprenhydrobromid*[3]) $Br.CH_2—CH=C(CH_3)_2$, in welchem, wie früher[4]) mitgeteilt wurde, das Brom so lose sitzt, daß es beim Schütteln mit Wasser mehrere hundertmal rascher als das Brom im Allylbromid gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Dementsprechend

---

[1]) Von Alkylen mit entfernterer Lage der Doppelbindung, z. B. $—CH_2—CH_2—CH=CH_2$, wird kein erheblicher Unterschied gegenüber den gesättigten Alkylen zu erwarten sein; vgl. hierzu Claisen, J. pr. 105, 66 (1922—23) und die dort angeführten Arbeiten von v. Braun und Mitarbeitern.

[2]) Man sollte daher sagen, daß bei ein und demselben Alkyl das Jodid mehr an Kernalkylderivat geben müßte, als das Bromid oder Chlorid. Aus den bisher vorliegenden Versuchen ist darüber nicht viel zu ersehen.

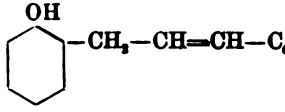
[3]) Über Feststellung des Isoprenhydrobromids als γ,γ-Dimethyl-allylbromid vgl. Claisen, J. pr. (2) 105, 65 (1922—23) und Staudinger, Helv. Ch. A. 5, 743 (1922).

[4]) Claisen, a. a. O. S. 78 u. 288.

Digitized by Google

setzt dieses Bromid sich mit Alkaliphenolat *schon im dissozierenden Medium* (Aceton) ziemlich reichlich, je nach den Bedingungen zu 30—50 Proc., zu dem Kernalkylderivat um. Ebenso das *α,γ-Dimethyl-allylbromid* $Br.CH(CH_3)-CH=CH(CH_3)$, aus dem man — ebenfalls beim Umsatz in *acetonischer* Lösung — an O-Alkylderivat höchstens 40 Proc. erhält, während der Rest in Form von kernalkylierten Produkten erscheint.

Zwischen diesen hochzersetzlichen Homoallylbromiden und dem im Vergleich mit ihnen noch ziemlich beständigen Allylbromid steht das *Cinnamylbromid*, von dem daher zu erwarten war, daß der Einfluß der verschiedenen Arten von Lösungsmitteln sich bei ihm am deutlichsten äußern würde. Dies ist auch der Fall: in alkoholischer und acetonischer Lösung findet fast reine O-Alkylierung zu Phenolcinnamyläther, in benzolischer fast reine Kernalkylierung zu *o-Cinnamylphenol*



statt. Die Natur des entstandenen Produktes als Orthoderivat konnte, wie in allen ähnlichen Fällen, leicht daran erkannt werden, daß es bei der Behandlung mit sauren Agenzien in ein alkaliunlösliches Isomeres (2-Phenyl-chroman) überging.

Von Interesse war es, auch das Verhalten des *Benzylchlorids* kennen zu lernen, bei dem ja ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den vorbesprochenen Halogeniden gegeben sind: starke Valenzbeanspruchung des $Cl.CH_2$— durch das anliegende Phenyl, infolgedessen sehr lockere Bindung des Halogens.[1]) War die von uns angenommene Beziehung richtig, so mußte auch dem Benzylchlorid eine starke Neigung zu anomalem Umsatz mit Alkaliphenolaten eigen sein. In geradem Gegensatz hierzu fand Kaufler[2]), daß selbst aus dem zur Kernalkylierung

---

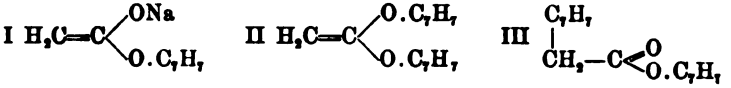
[1]) Vgl. hierzu das bei Vaubel (a. a. O.) angeführte Verhältnis der Umsatzgeschwindigkeiten:

	Propyl	Allyl	Benzyl
Chlorid	1	65,70	126,5.

[2]) M. 21, 993 (1900). — Während unserer Arbeit erschien eine Mitteilung von Gomberg u. Buchler [Am. Soc. 42, 2059 (1920); C. 1921, I, 143] über Herstellung von Benzylestern und anderen Benzylderivaten aus Benzyl-

Digitized by Google

so hervorragend disponierten Phloroglucin nur die Benzyläther, keine C-Benzylderivate zu erhalten sind. Aber manche andere Reaktionen zeigen doch, daß das Streben des Benzyls, bei der Wahl zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff an den letzteren zu treten, keineswegs gering, sondern im Gegenteil recht groß, jedenfalls viel größer als das der gesättigten Alkyle, ist. Nur aus diesem Gesichtspunkt ist z. B. zu verstehen, daß die Einwirkung von Natrium auf den Essigsäure*benzyl*ester[1]) gänzlich anders verläuft als die auf den Essigsäure*äthyl*ester: im letzteren Falle als Hauptvorgang die Bildung von Natracetessigester, nebenher die von Ketendiäthylacetal[2]) $CH_2=C(OC_2H_5)_2$; im ersten Falle dagegen Kohlenstoffbenzylierung des Benzylesters zu Benzylessigsäurebenzylester (Hydrozimtsäurebenzylester) unter gleichzeitiger Bildung von Natriumacetat. Angenommen, daß als primäres Produkt der Reaktion O-Natrium-essigsäurebenzylester[3]) (I) enststeht, so sind bezüglich



der weiteren Umsetzung desselben mit noch unverbrauchtem Benzylacetat genau dieselben beiden Möglichkeiten gegeben wie bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Alkaliphenolat: entweder O-Benzylierung zu Keten-dibenzylacetal (II), oder C-Benzylierung zu Benzylessigsäurebenzylester (III). Tatsächlich tritt das letztere ein. Nach ähnlicher Richtung liegt die von Jacobson und Jost[4]) beobachtete „Autobenzylierung" des N-benzylierten Phenylmethylpyrazolons, bei der (unter dem Einfluß von alkoholischer Kalilauge) das Benzyl vom Stickstoff an den Kohlenstoff wandert. Neue Versuche über die Benzylierung der Phenole schienen daher angezeigt zu sein. Sie

chlorid, worin erwähnt ist, daß bei der Einwirkung des letzteren auf Natriumphenolat und -naphtholat (mit und ohne Katalysatoren) Gemische von Phenolbenzyläthern und Benzylphenolen entstehen. Über die Eigenschaften des dabei erhaltenen Benzylphenols und seine Konstitution (ob Para- oder Orthoderivat) ist nichts näheres mitgeteilt.

[1]) Conrad u. Hodgkinson, A. **193**, 298 (1878).

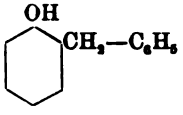
[2]) Scheibler u. Ziegner, B. **55**, 388 (1922).

[3]) Zu dieser Annahme vgl. Michael, B. **33**, 3731 (1901); **38**, 1922 (1905); Claisen, B. **38**, 709 (1905); Scheibler u. Voss, B. **53**, 391 (1920).

[4]) A. **400**, 195 (1913).

Digitized by Google

haben ergeben, daß beim Benzylchlorid die Verhältnisse genau so liegen, wie bei dem Allylbromid: in benzolischer und toluolischer Lösung setzt es sich mit den Alkaliphenolaten ganz vorwiegend zu Kernbenzylphenolen, in alkoholischer und acetonischer Lösung dagegen hauptsächlich zu Phenolbenzyläthern um. Auch darin besteht Übereinstimmung, daß das Benzyl in die *Ortho*stellung[1]) tritt, so daß die o-Benzylphenole, von denen bis jetzt nur ein Vertreter (o-Benzyl-β-naphthol) bekannt war, nunmehr leicht zugänglich sind. — Von Interesse ist die Beobachtung, daß das o-Benzylderivat des gewöhnlichen Phenols,

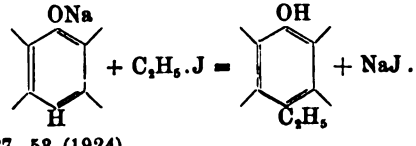


in zwei verschiedenen Formen (Schmelzp. 21° und 52°) auftritt, die sich leicht ineinander umwandeln lassen und daher wohl nur physikalisch-isomer sind.

Noch stärker als bei dem Benzyl ist, aus leicht ersichtlichen Gründen, die Neigung zum Antritt an den Kohlenstoff bei dem *Diphenylmethyl* —$CH(C_6H_5)_2$, dessen Bromid sich mit Natriumphenolat in benzolischer Suspension schon *bei gewöhnlicher Temperatur* zu dem *Diphenylmethyl-phenol* $(C_6H_5)_2CH—C_6H_4.OH$ umsetzt. Selbst in alkoholischer Lösung findet, nach einer inzwischen erfolgten Mitteilung von Busch[2]), die Umsetzung hauptsächlich in diesem Sinne statt; das O-Derivat, $C_6H_5.O.CH(C_6H_5)_2$, kann daher, nach demselben Autor, nur bei Ausschluß jedes Lösungsmittels, durch Zusammenschmelzen der trockenen Materialien, erhalten werden. — Die Acidität, die schon durch den Eintritt des Benzyls stark vermindert wird, ist bei dem Diphenylmethyl-phenol, infolge der noch viel größeren

---

[1]) Ob, wenn beide Orthostellungen von vornherein besetzt sind, auch die Parastellung zur Aufnahme des Alkyls befähigt ist, muß noch ermittelt werden. Bei den Anthracenphenolen ist dies bekanntlich der Fall, z. B.:

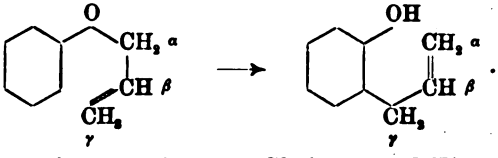


[2]) Z. Ang. 37, 53 (1924).

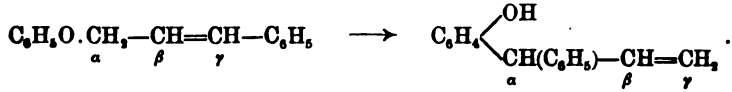
Digitized by Google

Seitenkette, bis fast zur Kryptophenolität herabgesetzt: in wäßrigem Alkali ist es völlig unlöslich, nur durch „Claisensche Kalilauge“ [1]) kann es der benzinischen Lösung (der ätherischen überhaupt nicht) entzogen werden.

Ein Unterschied zwischen dem Benzyl und dem Allyl bleibt allerdings bestehen: die Phenolallyläther lagern sich beim Erhitzen um, die Phenolbenzyläther dagegen nicht. Während man also beim Allylbromid *zwei* Wege hat, um die Kernalkylierung zu bewirken — den in dieser Abhandlung beschriebenen *direkten* Weg und daneben den *indirekten* mit zunächstiger Darstellung der Phenolallyläther und nachträglicher Umlagerung derselben in die o-Allylphenole —, hat man beim Benzylchlorid nur den einen, den direkten Weg. Das ist auffallend, denn wenn, wie früher angenommen wurde, die Umlagerung der Allyläther *lediglich* auf der Lockerheit der Bindung zwischen dem Allyl und dem Sauerstoff beruht, sollte sie doch auch bei den Benzyläthern zu erzielen sein. Der Unterschied würde sich erklären, wenn man annimmt, daß bei der Umlagerung des Phenolallyläthers das Allyl (unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung von β,γ nach α,β) nicht mit dem α-, sondern mit dem γ-Kohlenstoffatom in den Kern tritt:



Diese Annahme ist kürzlich von Claisen und Tietze [2]) erörtert und durch den Nachweis gestützt worden, daß bei dem Phenolcinnamyläther die Umlagerung tatsächlich in diesem Sinne verläuft:



Man sieht daß ein Vorgang gleicher Art bei dem Phenolbenzyläther nicht möglich ist oder wenigstens nicht zu einem o-Benzylphenol führen kann.

Zu erörtern wäre noch, welcher der bisherigen Erklärungen für den Mechanismus des anomalen Austausches die gefundenen Tatsachen sich am besten anpassen. Diese Erklärungen lassen sich in zwei Gruppen sondern:

[1]) A. 418, 96 (1919). [2]) B. 58, 275 (1925).

Digitized by Google

solche, die nur oder doch hauptsächlich den *einen* Reaktionskomponenten (die Metallverbindung) berücksichtigen, und solche, die *beide* Komponenten (auch das Alkylhalogenid) in Betracht ziehen. Als Beispiel der ersten Art sei die Ansicht angeführt, die W. Wislicenus[1]) in seiner schon erwähnten zusammenfassenden Abhandlung als die wahrscheinlichste bezeichnet. Er nimmt an, daß die Wegnahme des Metalles durch das Halogen und der Antritt des Alkyls an den Sauerstoff bzw. Kohlenstoff keine völlig gleichzeitigen Vorgänge sind. Während des kurzen Zwischenmoments *kann* der durch die Wegnahme des Metalles entstandene Rest I bestehen bleiben und wird dann mit der Sauerstoffvalenz das Alkyl

$$\text{I}\quad \begin{matrix} -C-O\rightarrow \\ \| \\ -CH \end{matrix}\quad , \qquad \text{II}\quad \begin{matrix} -C-OH \\ \| \\ -C\rightarrow \end{matrix}$$

auffangen; er *kann* sich aber auch zunächst in II umlagern, das Alkyl wird dann an den Kohlenstoff treten. Was von beiden geschieht, hängt von der Natur der betreffenden Verbindung oder, wie Wislicenus sich ausdrückt, von dem „konstitutiven Einfluß", zum Teil auch von den Bedingungen der Umsetzung (Temperatur, Lösungsmittel, Grad der Verdünnung) ab. Damit wird aber — dies gilt auch von allen anderen Erklärungen dieser ersten Art — die Bestimmung über den Verlauf der Reaktion *lediglich* in den einen Reaktionskomponenten verlegt und der andere, das Alkylhalogenid, außer Acht gelassen. Wohl versteht man nach dieser Ansicht, daß von zwei *verschiedenen* Phenolen, beide mit *demselben* Alkylhalogenid behandelt, das eine vorwiegend O- und das andere vorwiegend C-Alkylderivat bildet. Aber nicht ist zu verstehen, warum *ein und dasselbe* Phenol, wenn mit zwei *verschiedenen* Alkylhalogeniden (und zwar unter genau denselben Bedingungen) behandelt, das eine Mal der O- und das andere Mal der C-Alkylierung anheimfällt. Dieser Tatsache und manchen ähnlichen[2]) wird nur die Michaelsche Erklärung[3]) gerecht, die als primären Vorgang eine

[1]) Z. Ang. 34, 257 (1921); vgl. auch die früheren Ausführungen von Wislicenus in dem Aufsatz über Tautomerie, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. Bd. II, 187, 253 (1898).

[2]) Z. B. daß *derselbe* Natracetessigester, der mit den Alkylhalogeniden die C-Alkylderivate bildet, mit Chlorkohlensäureester das O-Derivat gibt; daß *dasselbe* Silbernitrit sich mit Methyl- und Äthyljodid hauptsächlich zu Nitroalkanen, mit den Jodiden der höheren Alkyle dagegen vorwiegend zu Alkylnitriten umsetzt.

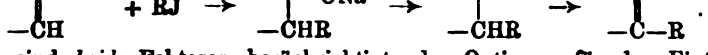
[3]) J. pr. 37, 486 (1888); 46, 189 (1892). — Die Erklärung des anomalen Metallaustausches durch die Annahme einer vorher erfolgenden Addition geht, was nicht allgemein bekannt und auch von Wislicenus in seinem geschichtlichen Überblick übersehen worden ist, letzten Endes auf van't Hoff zurück, der 1878 die Umsetzung von Cyansilber mit Methyljodid zu Methylcarbylamin in folgender Weise darstellte:

$$\begin{matrix} C-Ag \\ \| \\ N \end{matrix} + JCH_3 = \begin{matrix} C<^{Ag}_{J} \\ \| \\ N-CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} \ddot{C} \\ \| \\ N-CH_3 \end{matrix} + AgJ$$

(van't Hoff, Ansichten über org. Chemie [Braunschweig 1878], 1. Teil, S. 225).

Digitized by Google

Addition des Alkylhalogenids an die in dem Metallderivat enthaltene Doppelbindung annimmt:



Hier sind *beide* Faktoren berücksichtigt; das Optimum für den Eintritt der anomalen Umsetzung muß also gegeben sein einerseits bei einem Metallderivat, dessen Doppelbindung besonders leicht solche Anlagerungen gestattet, und andererseits bei einem Alkylhalogenid, das vermöge der sehr lockeren Bindung seines Halogens zu solchen Anlagerungen besonders geneigt ist. Die Bestätigung dieser letzteren Forderung durch die vorliegende Arbeit muß in der Tat als ein schwerwiegendes Moment zugunsten der Michaelschen Theorie gewertet werden. — Zu derselben Ansicht von der Überlegenheit der Michaelschen Erklärung über die anderen bis jetzt gegebenen ist, von anderen Gesichtspunkten aus, auch K. H. Meyer[1]) gelangt.

Jedenfalls ist die C-Alkylierung ein Vorgang für sich, der mit der oft nebenher verlaufenden O-Alkylierung in keinem ursächlichen Zusammenhang steht. Keinesfalls darf also eine Bildung des C-Alkylderivats über zunächst entstandenes O-Alkylderivat angenommen werden. Wohl lassen sich, wie Claisen[2]) gezeigt hat, Umlagerungen in diesem Sinne (z. B. von O-Äthylacetophenon $C_6H_5—C(OC_2H_5)=CH_2$ in C-Äthylacetophenon $C_6H_5—CO—CH_2.C_2H_5$, von Phenolallyläthern in Allylphenole) ausführen, aber sie erfolgen erst bei hoher Temperatur (ohne Katalysator erst von etwa 180—200° ab), also unter Bedingungen, wie sie bei den anomalen Umsetzungen in der Regel nicht gegeben sind.

K. H. Meyer irrt sich, wenn er in seiner sonst so ausgezeichneten Arbeit A. 379, 37 (1911) bei der Besprechung dieser Frage (S. 50) sagt: „Nach der Ansicht Claisens entstehen zunächst die Sauerstoffäther, die sich sehr rasch in Kohlenstoffäther umlagern.“ Mein wirklicher, gerade entgegengesetzter Standpunkt in dieser Frage erhellt aus den früheren Arbeiten über die Acetalisierung und O-Alkylierung des Acetessigesters und sonstiger Diacylmethane, am deutlichsten aus der dort (1901) gemachten Bemerkung: „Die Realisierung dieses Vorgangs“ — gemeint ist die Umlagerung von O-Äthyl- in C-Äthyl-acetessigester — „wäre für das Verständnis der sogenannten abnormen Reaktionen von erheblicher Wichtigkeit gewesen, besonders wenn sich hätte zeigen lassen, daß die Umlagerung unter den Bedingungen eintritt, wie sie bei der Bildung des Äthylacetessigesters aus Natracetessigester und Jodäthyl gegeben sind ... Indessen sind unsere Bemühungen, die gedachte Umlagerung zu erzielen, bis jetzt erfolglos geblieben ... Bei dieser großen Beständigkeit der O-alkylierten Acetessigester müssen wir deren Zwischenentstehung bei der üblichen Darstellung der C-Alkylester für äußerst unwahrscheinlich halten“ (L. Claisen u. E. Haase, B. 33, 3779 [1901]). Der Irrtum K. H. Meyers ist offenbar durch die oben erwähnten Reaktionen (Umlagerung des O-Äthylacetophenons usw.) entstanden, die aber, wie gesagt, nicht als Beweis für, sondern eher gegen die Zwischenbildung der O-Alkylderivate zu bewerten sind.

[1]) A. 379, 50 (1911). [2]) B. 29, 2931 (1896).

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

I. Versuche mit Allylbromid.[1])

Nach einem Vorversuch mit Natrium*phenolat* und Allylbromid in benzolischer Lösung, der an *Kernallylprodukt* (hauptsächlich Monoallyl-, in kleinerer Menge Diallylphenol) etwa 70 Proc., an *O-Allylprodukt* etwa 30 Proc. ergab, wurden zwei größere Versuche mit *p-Kresol* gemacht.

1. Umsetzung in *methylalkoholischer* Lösung. Die Lösung von Natrium-p-Kresolat und Allylbromid in Methylalkohol wurde 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das mit Wasser abgeschiedene und mit Äther aufgenommene Öl gab an Alkalilauge nur wenig ab und versiedete bis auf einen kleinen Rest bei 91—92° (12 mm). Es war also, wie bei der früheren Behandlung von p-Kresol in acetonischer Lösung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid, fast nur *p-Kresolallyläther* (Ausbeute an Reinprodukt etwa 90 Proc.) entstanden.

2. Gegenversuch in *benzolischer* Lösung. p-Kresol (32,4 g), in der 3—4fachen Menge Benzol gelöst, wurde durch längeres Erwärmen mit Natriumdraht (6,9 g) in ein Magma von Natriumkresolat verwandelt und dieses mit Allylbromid (36 g) 5 Stunden lang im Ölbad erhitzt. Die fortschreitende Umwandlung konnte an dem allmählichen Dünnflüssigwerden des anfangs sehr steifen Breies gut erkannt werden. Nach Zugabe von Wasser wurde die Benzolschicht abgehoben, mit Petroläther verdünnt und das darin Enthaltene durch öfteres Ausschütteln mit wäßrig-methylalkoholischem Kali[2]) in den alkalilöslichen Anteil (25 g) und

---

[1]) Über Allylierung von Phenol und p-Kresol vgl. die früheren Mitteilungen A. **401**, 44 (1913); **418**, 78 (1919).

[2]) Über Bereitung dieser Lauge (aus 350 g Ätzkali durch Lösen in 250 g Wasser und Auffüllen mit Methylalkohol auf 1 Liter) vgl. Claisen, A. **418**, 96 (1919). Um an Methylalkohol zu sparen, haben wir später öfters eine daran ärmere Lauge (350 g Kali, 400 g Wasser, Methylalkohol bis auf 1 Liter) benutzt, mit der man für die meisten Fälle ausreicht. — Diese Extraktion mit methylalkoholischem Kali aus petrolätherischer, benzinischer, manchmal auch aus benzolischer Lösung hat sich auch in der vorliegenden Arbeit wieder aufs beste bewährt; ohne sie würden manche der im folgenden beschriebenen Phenole gar nicht zu gewinnen gewesen sein. Auch Auwers hat sich ihrer in seinen neueren Arbeiten (vgl. A. **421**, 89 [1920];

Digitized by Google

den alkaliunlöslichen (12 g) zerlegt. Nach Wiederabscheiden des ersteren aus der alkalischen Lösung wurde jeder der beiden Anteile sorgfältig durchfraktioniert, wobei sich schließlich folgendes Bild ergab: von *O-Allylderivat* vorhanden 30 Proc., davon 20 Proc. *Kresolallyläther* und 8 Proc. *Allylkresolallyläther;* von *C-Allylderivat* vorhanden 60 Proc., davon 40 Proc. *Monoallyl-* und 15 Proc. *Diallylkresol*; außerdem 10 Proc. Kresol, dieses entstanden infolge der Diallylierung des Kresols:

$$2\,CH_3.C_6H_4.ONa + 2\,C_3H_5.Br = CH_3.C_6H_3(C_3H_5)_2OH + CH_3.C_6H_4.OH + 2\,NaBr.$$

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde der gesamte alkalilösliche Anteil (25 g) einer nochmaligen Allylierung unterzogen. Die Umwandlung in Natriumsalz wurde diesmal durch Kochen der benzolischen Lösung mit Natriumamid bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung bewirkt; sonst alles wie bei dem vorigen Versuch. Man erhielt 40—50 Proc. der Theorie an reinem *Diallylkresol*, so daß letzteres nach dieser Methode leichter und reichlicher zu gewinnen ist als durch die früher[1]) beschriebene Umlagerung des Allylkresolallyläthers.

II. Versuche mit α,γ-Dimethylallylbromid (sek.-Δ_2-Pentenylbromid), $CH_3.CH:CH.CHBr.CH_3$.

Zur Darstellung des *Bromids* leitet man in den entsprechenden Alkohol[2]) unter Eiskühlung Bromwasserstoffgas bis zur geforderten Gewichtszunahme ein, läßt 12 Stunden in verschlossener Flasche stehen, wäscht mit Eiswasser, trennt möglichst rasch davon ab, trocknet über Chlorcalcium und destilliert. Siedep. 53° (68 mm); $D^{15}/_{15}$ 1,2530. Ausbeute 85 Proc.

Bei der sehr lockeren Bindung des Broms in diesem Bromid — durch Turbinieren mit Wasser wird es rasch und vollständig zersetzt[3]) — war zu erwarten, daß mit ihm *schon*

439, 132 [1924]) zur Isolierung von schwach sauren, mit wäßrigem Alkali nicht extrahierbaren Körpern (Cumaranonen und Oxyhydrindonen) oft und mit gutem Erfolg bedient. — Sehr geeignet für den in Rede stehenden Zweck ist auch konzentriertes methylalkoholisches Natriummethylat, mit dem man Substanzen von allerschwächster Acidität (selbst manche „Kryptophenole") aus der Petrolätherlösung herausholen kann.

[1]) A. a. O. S. 45.

[2]) α,γ-Dimethylallylalkohol, aus Crotonaldehyd und Methylmagnesiumbromid; vgl. Beilstein, 4. Aufl. I, 443.

[3]) Über das gleichartige Verhalten des γ,γ-Dimethylallylbromids und das gegensätzliche des Allylbromids vgl. Claisen, J. pr. Ch. 105, 78 und 288 (1922—23).

Digitized by Google

in dissoziierenden Medien, z. B. Aceton, Kernalkylierung in beträchtlichem Maße eintreten würde. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist dies auch der Fall.

1. Versuch mit Phenol.

Angewandt 47 g Phenol in 150 g Aceton, 70 g Kaliumcarbonat, 70 g Bromid; letzteres allmählich und unter Abkühlen zugegeben, da die Einwirkung sich sonst bis zu lebhaftem Aufsieden steigert[1]), zum Schluß einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Alsdann Zerlegung des in Petroläther übertragenen Reaktionsproduktes durch häufiges Ausschütteln mit methylalkoholischem Kali in den alkalilöslichen Anteil (A) und den alkaliunlöslichen (B). Von dem ersteren wurden 23 g, von dem letzteren 45 g erhalten.

Phenol-α,γ-dimethylallyläther,

$C_6H_5.O.CH(CH_3).CH:CH.CH_3$.

War der Hauptbestandteil von B und konnte daraus durch zweimalige Vakuumdestillation rein abgeschieden werden (32 g = 40 Proc. der Theorie). Farbloses Öl von angenehmem Geraniengeruch; Siedep. 96—98° (13 mm), $D^{15}/_{15}$ 0,9510.

0,1836 g Subst.: 0,3981 g CO_2, 0,1067 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O$	Ber. C 81,43	H 8,70
	Gef. „ 81,27	„ 8,94.

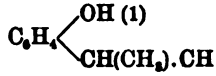
Die geringe Bindungsfestigkeit zwischen dem Pentenyl und dem Sauerstoff erhellt daraus, daß der Äther, wenn mit dem

[1]) Auffallenderweise wirkt das Bromid auch auf Phenol *allein* unter beträchtlicher Erhitzung und Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Ebenso verhalten sich manche andere Homologe und Analoge des Allylbromids, z. B. γ,γ-Dimethylallylbromid, γ,γ,β-Trimethylallylbromid und Cinnamylbromid, während Allylbromid selbst ganz wirkungslos ist. Vielleicht kann aus dieser Wärmetönung (gemessen an ein und demselben Phenol) ein Maß für die Haftfestigkeit des Broms in den ungesättigten Bromiden gewonnen werden. Andererseits aber ist diese Reaktionsfähigkeit mit den genannten Bromiden durchaus *nicht allen* Phenolen eigen: stark oder ziemlich stark tritt die Erhitzung mit Phenol, o-Kresol, p-Kresol, as,m-Xylenol, p-Chlor- und p-Bromphenol ein, erheblich schwächer mit Carvakrol, Thymol und α-Naphthol, gar nicht mit Guajakol, Eugenol, Hydrochinon und dessen Monomethyläther, β-Naphthol, o-Nitro- und o,p-Dichlorphenol. Jedenfalls handelt es sich um eine direkte Kohlenstoffkondensation (nicht Ätherbildung), deren näherer Verlauf noch festzustellen bleibt.

Digitized by Google

gleichen Volumen absoluter Ameisensäure geschüttelt, sich nach kurzer Zeit unter spontaner Erwärmung damit mischt und daß auf dann erfolgenden Zusatz von Wasser und Kalilauge sich alles klar löst; es muß also Spaltung oder Umlagerung eingetreten sein.

o-(α,γ-Dimethylallyl)-phenol,



Bei der Destillation von A ging nach einem Vorlauf von Kresol und unter Hinterlassung von etwas Höhersiedendem das meiste bei 110—130° (12 mm) über; kein Zweifel also, daß durch Kernalkylierung Pentenylphenol in ziemlicher Menge (schätzungsweise 20 Proc. der Theorie) enstanden war. Leider ging uns dieses Präparat, noch ehe es völlig gereinigt war, durch einen Unfall verloren. Um nicht die ganze Operation wiederholen zu müssen, haben wir das Phenol dann durch *Umlagerung des obigen Phenolpentenyläthers*[1]) dargestellt, aus dem es auch ziemlich glatt (Ausbeute 70—80 Proc.) zu erhalten ist. Beim Kochen des Äthers steigt das in die Flüssigkeit eingesenkte Thermometer ziemlich bald — in etwa 20 Minuten — von 205° auf 225° und bleibt da konstant; danach ist das Produkt fast klar in wäßrigem Alkali löslich und versiedet zur Hauptsache bei 240—250°. Noch besser kocht man den Äther 3 Stunden mit Diäthylanilin und verfährt des weiteren so, wie es für diese Methode früher[2]) angegeben worden ist. — Das Phenol ist ein farbloses Öl von Glykolkonsistenz und schwachem, an Guajakol erinnerndem Geruch; Siedep. 245° (750 mm), 118—119° (12 mm); $D^{15}/_{15}$ 0,993.

0,1474 g Subst.: 0,4394 g CO_2, 0,1164 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O$	Ber. C 81,43	H 8,70
	Gef. „ 81,30	„ 8,84.

Aus der mit Phenylisocyanat und einem Körnchen Kaliumcarbonat versetzten benzinischen Lösung des Phenols schied

---

[1]) Dieser Fall gehört zu denjenigen, wo, infolge der *symmetrischen* Substitution des $CH_2.CH.CH_2$, die Umsetzung des Bromids mit dem Alkaliphenolat und die Umlagerung des Phenoläthers *dasselbe* Produkt ergeben muß.

[2]) A. 418, 91 und 96 (1919).

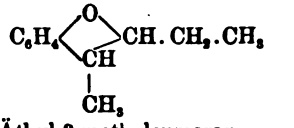
Digitized by Google

sich bald ein *Phenylcarbaminat* (Nädelchen) ab, das nach Umlösen erst aus heißem Ligroin, dann aus absoluter Ameisensäure bei 107—109° schmolz.

0,4520 g Subst.: 19,4 ccm N (10°, 755 mm).

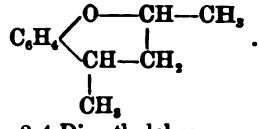
$C_{16}H_{19}ON_2$ Ber. N 4,98
Gef. „ 5,14.

In der dreifachen Menge Eisessig-Bromwasserstoff gelöst und damit 24 Stunden stehen gelassen ging das Phenol in ein *alkaliunlösliches Isomeres* über, von dem vorläufig dahingestellt bleiben muß, ob es das zugehörige *Cumaran* oder *Chroman* ist[1]):



2-Äthyl-3-methylcumaran

oder



2,4-Dimethylchroman

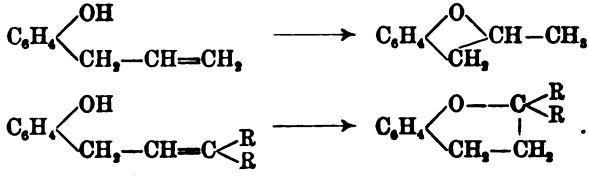
Durch Ausschütteln mit methylalkoholischem Kali von etwas noch beigemengtem Pentenylphenol befreit, stellte es ein farbloses Öl dar vom scharfen Siedep. 225—226° (753 mm) und dem charakteristischen, etwas an Äthylbenzoat erinnernden Geruch der Chromane und Cumarane (ganz verschieden von dem Geraniengeruch des isomeren Phenolpentenyläthers). Ausbeute 50 Proc.

0,2184 g Subst.: 0,6530 g CO_2, 0,1745 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O$ Ber. C 81,43 H 8,70
Gef. „ 81,54 „ 8,94.

---

[1]) Soweit bis jetzt zu ersehen ist, scheinen die Allylphenole in der Regel in Cumarane, dagegen die Homoallylphenole mit 2 Alkylen am Endkohlenstoffatom in Chromane überzugehen:



Über $C_6H_4(OH).CH_2—CH=CHR$ liegt bis jetzt nur der eine, weiter unten erwähnte Fall mit dem o-Cinnamylphenol vor, wo die Umlagerung ebenfalls ein Chroman ergibt.

Digitized by Google

2. Versuch mit p-Kresol.

Die Umsetzung geschah wie oben, nur daß man, um den dadurch bedingten Unterschied zu sehen, weniger Aceton (nur halb so viel) nahm und das Bromid *auf einmal und ohne Abkühlen* zufügte. Nach Ablauf der unter stürmischem Aufkochen erfolgten Reaktion wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Aus 65 g p-Kresol erhielt man an Rohprodukt 75 g, die sich bei der Behandlung mit methylalkoholischem Kali (siehe oben) in 20 g alkalilösliches (A) und 50 g alkaliunlösliches (B) zerlegten.

A schied sich beim Fraktionieren in einen kleinen Vorlauf von p-Kresol, einen Hauptlauf von *Monopentenylkresol* (I, 14 g) und einen Nachlauf von *Dipentenylkresol* (II, 4 g):

Monopentenyl-p-kresol ist ein farbloses, dickliches, schwachriechendes Öl, unter gewöhnlichem Druck um 258°, unter vermindertem (13 mm) bei 134—136° siedend; $D^{15}/_{15}$ 0,982. Das aus der benzinischen Lösung sich ziemlich bald und reichlich abscheidende *Phenylcarbaminat* schmilzt bei 96,5—98,5° (ganz klar erst bei 100°).

0,1541 g Subst.: 0,4615 g CO_2, 0,1305 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O$	Ber. C 81,76	H 9,16
	Gef. „ 81,68	„ 9,47.

Viel leichter ist dieses Phenol durch Kochen des Bromids mit Natriumkresolat in *benzolischer Lösung* zu gewinnen. Ein diesbezüglicher Versuch ergab an Alkaliunlöslichem (hauptsächlich Kresolpentenyläther) 25 Proc., an Alkalilöslichem 75 Proc., aus letzterem an reinem Monopentenylkresol 50 Proc.[1])

[1]) Ein Pentenyl-p-kresol von ungefähr demselben Siedepunkt — 136—138° (15 mm) — entsteht nach Versuchen von Herrn Dr. Tietze sehr glatt (Ausbeute 80 Proc.), wenn der dem Bromid entsprechende *Alkohol* ($CH_3.CH:CH.CH(OH).CH_3$) mit p-Kresol in absoluter Ameisensäure unter Zusatz von etwas Kaliumbisulfat mehrere Stunden gekocht wird. Es reagiert aber träger mit Phenylisocyanat; erst nach mehrtägigem Stehen schied sich in verhältnismäßig kleiner Menge das oben beschriebene Phenylcarbaminat ab. Wir möchten es daher vorläufig für ein Gemenge des obigen Phenols mit noch einem anderen Isomeren halten. Es soll noch näher untersucht werden.

Digitized by Google

Dipentenyl-p-kresol, ebenfalls ölig, siedet bei 171—173° (15 mm). In wäßrig-methylalkoholischem Kali ist es klar löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser wieder ab.

0,1489 g Subst.: 0,4537 g CO_2, 0,1336 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O$	Ber. C 83,54	H 9,91
	Gef. „ 83,10	„ 10,04.

Das in beträchtlicher Menge vorliegende *Alkalilösliche* (B) wurde in der Annahme, es bestehe zur Hauptsache aus Kresolpentenyläther, mehrere Stunden mit Diäthylanilin gekocht, um so noch weiteres Pentenylkresol zu gewinnen. Einiges davon entstand auch, aber das meiste von B (reichlich zwei Drittel) war unverändert geblieben. Selbst längeres Erhitzen auf 250°, wobei vorhandener Kresolpentenyläther sich augenblicklich hätte umlagern müssen, brachte keine weitere Veränderung hervor. Kein Zweifel also, daß nicht der Pentenyläther, sondern das diesem und dem Pentenylkresol isomere *Chroman* oder *Cumaran* vorlag.

Durch öftere Vakuumdestillation ließ sich das Produkt ziemlich vollständig in zwei an Menge ungefähr gleiche Fraktionen trennen, die eine vom Siedep. 118—120° (15 mm), die andere vom Siedep. 163—165° (15 mm). Die erste, ein Öl von starkem und angenehmem Geruch, siedete unter gewöhnlichem Druck völlig unzersetzt bei 243,5—244,5° und hatte die erwartete Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O$:

0,1651 g Subst.: 0,4952 g CO_2, 0,1358 g H_2O.

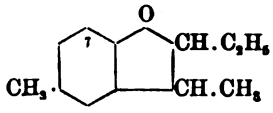
$C_{12}H_{16}O$	Ber. C 81,76	H 9,16
	Gef. „ 81,90	„ 9,20.

Die andere Fraktion, ebenfalls ölig, aber von viel schwächerem Geruch, siedete bei 294—296° und entsprach der Formel $C_{17}H_{24}O$.

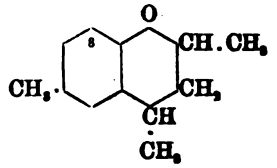
0,1846 g Subst.: 0,5655 g CO_2, 0,1650 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O$	Ber. C 83,54	H 9,91
	Gef. „ 83,55	„ 10,00.

Die erste der beiden Verbindungen würde also als *2-Äthyl-3,5-dimethyl-cumaran* oder als *2,4,6-Trimethylchroman*,



oder

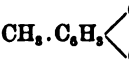
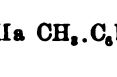


,

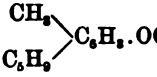
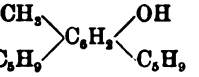
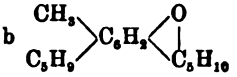
Digitized by Google

die zweite als *2-Äthyl-3,5-dimethyl-7-pentenyl-cumaran* oder als *2,4,6-Trimethyl-8-pentenyl-chroman* (in 7 bzw. 8: C_5H_9) zu betrachten sein.

Die Entstehung von Chromanen oder Cumaranen unter den hier gegebenen Bedingungen ist auffallend und auf den ersten Blick nicht leicht verständlich. Nebeneinander werden aus Kresol, Kaliumcarbonat und Pentenylbromid 3 Produkte — der Pentenyläther, das Pentenylkresol und das Chroman oder Cumaran — gebildet:

Ia $CH_3.C_6H_4.OC_5H_9$ IIa  IIIa  ;

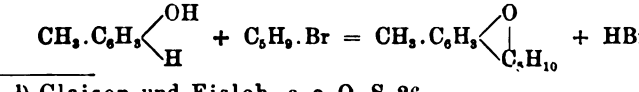
mit IIa wiederholt sich der Vorgang unter Bildung von

Ib  IIb  IIIb 

Ia und IIa (ebenso Ib und IIb, es genügt die Betrachtung der ersten Reihe) entstehen *unabhängig voneinander*, das eine durch normale, das andere durch anomale Umsetzung; sie sind also *genetisch nicht miteinander verknüpft*. Aber auch bei III kann an einen Zusammenhang seiner Bildung mit der von I oder II nicht gedacht werden. Wohl lassen sich Allyl- und Homoallylphenole, und zwar ziemlich leicht, in Chromane oder Cumarane verwandeln[1]), aber nur mittels *saurer* Agenzien, niemals in neutraler Lösung oder gar, wie im obigen Falle, bei Gegenwart von Alkalicarbonat. Somit muß auch III *direkt*, ohne Zwischenbildung von I oder II, entstanden sein. Nimmt man hinzu, daß (vgl. den Unterschied zwischen dem Versuch mit Phenol und dem mit Kresol), das Chroman oder Cumaran nur dann entsteht, wenn das Bromid auf einmal und ohne Unterdrückung der Selbsterhitzung, nicht aber, wenn es allmählich und unter Abkühlen zugesetzt wird, so ergibt sich für den Gesamtvorgang folgendes Bild: in der Mischung von Kresol, Aceton und Kaliumcarbonat ist neben viel freiem Kresol auch ein gewisses Quantum Kaliumkresolat enthalten, entsprechend dem Gleichgewicht

$$CH_3.C_6H_4.OH + K_2CO_3 \rightleftharpoons CH_3.C_6H_4.OK + KHCO_3;$$

gibt man nun das Bromid langsam, in kleinen Portionen, zu, so spielt sich die Reaktion unter nebeneinanderherlaufender Bildung von I und II fortdauernd mit dem vorhandenen und nach dessen jeweiliger Wegnahme sich stets erneuernden Kaliumkresolat ab, genau so als würde *fertiges* Kaliumkresolat mit dem Bromid umgesetzt; wird dagegen das Bromid mit einemmal zugegeben, so trifft dieses mit einer großen Menge *freien* Kresols zusammen und setzt sich mit diesem *direkt, ohne Zwischenbildung des Pentenylphenols*, zu dem Chroman oder Cumaran um:



[1]) Claisen und Eisleb, a. a. O. S. 26.

Digitized by Google

dem Kaliumcarbonat fällt hierbei nur die Rolle zu, den austretenden Bromwasserstoff zu binden. Daß Homoallylbromide auch auf die *freien* Phenole sehr lebhaft, unter starker Erhitzung und Abspaltung von Bromwasserstoff, einwirken, ist ja schon oben (vgl. Fußnote S. 226) erwähnt worden; es scheint also, daß diese Umsetzung, wenn unter geeigneten Bedingungen vorgenommen, ziemlich glatt zu Chromanen oder Cumaranen führt.

III. Versuche mit Cinnamylbromid[1])

$C_6H_5.CH:CH.CH_2.Br.$

Wie schon erwähnt, tritt in diesem Falle der Einfluß des Lösungsmittels auf die Art der Umsetzung — reine O-Alkylierung in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, fast reine C-Alkylierung in Benzolkohlenwasserstoffen — ganz besonders scharf hervor.

O-Alkylierung.

Auf Zusatz des Bromids zu der Lösung eines Phenols in konzentriertem methyl- oder äthylalkoholischem Natriumalkylat tritt freiwillige Erwärmung und nach Abklingen derselben allmähliche Abscheidung des betreffenden Cinnamyläthers ein, so daß binnen einiger Stunden die Mischung zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Nach 1—2tägigem Stehen versetzt man mit etwas Wasser, saugt ab, wäscht etwa noch vorhandenes Bromnatrium mit Wasser[2]) aus, trocknet im Vakuum und krystallisiert das Rohprodukt (Ausbeute daran 90—95 Proc.) wenn nötig aus siedendem Benzin oder der kleinstmöglichen Menge heißen Methylalkohols um.[3]) — Auch nach der anderen Methode, durch Erwärmen von Phenolen in Aceton mit Kaliumcarbonat und Cinnamylbromid, können die Cinnamyläther leicht,

[1]) Noch immer wird für Cinnamyl häufig der aus der veralteten Bezeichnung Styron für Zimmtalkohol hergeleitete Name *Styryl* (Styrylchlorid, Styrylamin usw.) gebraucht, unter dem man doch am ersten den Rest des Styrols, $C_6H_5.CH:CH—$, vermuten sollte. Umgekehrt wird für dieses *wahre* Styryl, das mit Cinnamyl nichts oder nur entfernt zu tun hat, die Bezeichnung Cinnamenyl (vgl. z. B. Cinnamenylakrylsäure für $(C_6H_5.CH:CH).CH:CH.COOH$) gebraucht. Es wäre an der Zeit, daß diese widersinnigen Namen verschwänden.

[2]) Bei Verdacht gleichzeitig erfolgter C-Cinnamylierung würde auch mit Alkalilauge auszuwaschen sein.

[3]) Wegen ihrer leichten Bildung und ihres guten Krystallisationsvermögens dürften diese Cinnamyläther zur Charakterisierung und Identifizierung von Phenolen sehr geeignet sein.

Digitized by Google

mit guter Ausbeute und ohne erhebliche Nebenbildung von Cinnamylphenolen erhalten werden.

Phenolcinnamyläther, $C_6H_5.O.CH_2.CH:CH.C_6H_5$: Farblose Nadeln oder flache Prismen vom Schmelzp. 66—66,5° und Siedep. 190° (13 mm); *p-Kresolcinnamyläther*, Schmelzp. 78—79°. — Die Analyse des ersteren ergab:

0,3372 g Subst.: 1,0578 g CO_2, 0,2027 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O$	Ber.	C 85,67	H 6,71
	Gef.	„ 85,58	„ 6,73.

Über die *Hitzeumlagerung* dieser Äther, die nach dem in der Einleitung gesagten nicht die wahren Cinnamylphenole, sondern die isomeren α-Phenylallyl-phenole ergibt,

$$C_6H_5.O.CH_2.CH:CH.C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CH(C_6H_5).CH:CH_2\end{cases},$$

wird später an anderer Stelle berichtet werden.[1])

Da bei den Cinnamylhalogeniden neben den regulären Umsetzungen (I) auch irreguläre im Sinne von (II) beobachtet worden sind[2]):

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.Hlg + HO.R \begin{cases}\rightarrow C_6H_5.CH:CH.CH_2.OR & (I)\\ \rightarrow C_6H_5.CH(OR).CH:CH_2 & (II)\end{cases},$$

blieb noch zu zeigen, daß die in beschriebener Weise dargestellten Phenolcinnamyläther in der Tat in der obigen Weise konstituiert sind. Der Beweis hierfür konnte leicht durch

[1]) Anm. bei der Korrektur: Die betreffende Mitteilung ist inzwischen schon erschienen, B. 58, 280 (1925).

[2]) Nach Dupont u. Labaune (Ber. von Roure-Bertrand fils (3) 1, 38—41 [Grasse 1910]) wird aus Cinnamylchlorid und Alkohol unter gewissen Bedingungen ein Gemisch der beiden Äther $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OC_2H_5$ und $C_6H_5.CH(OC_2H_5).CH:CH_2$ erhalten. — Vgl. hierzu auch die nach derselben Richtung liegenden Übergänge von primären Homoallylbromiden in sekundäre und tertiäre Alkohole, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH_2Br \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH){-}CH{=}CH_2$$

(Claisen, J. pr. 105, 65 [1922—1923]; Baudrenghien, C. 1923, I, 191). — Über den umgekehrten Übergang von $C_6H_5.CH(OH).CH:CH_2$ in $C_6H_5.CH:CH.CH_2Br$ vgl. Claisen, a. a. O. S. 72 und Moureu und Gallagher, C. 1922, I, 741.

Digitized by Google

Hydrierung des Phenolcinnamyläthers und Identifizierung des erhaltenen Dihydroprodukts mit dem aus Dihydrocinnamylbromid und Natriumphenolat entstehenden zweifellosen Phenoldihydrocinnamyläther erbracht werden:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}CH.CH_2.OC_6H_5 + H_2 \\ C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.Br + NaOC_6H_5 \end{array}\right\rangle \rightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OC_6H_5 .$$

Die Hydrierung des Äthers (in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumchlorür, Überdruck $^3/_4$ Atm.) erfolgt rasch und glatt; 10 g hatten nach $^1/_4$ stündigem Schütteln annähernd die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Der entstandene *Phenoldihydrocinnamyläther* siedete bei 171—173° (11 mm), erstarrte[1]) sofort nach der Destillation und schmolz, sorgfältig abgepreßt, bei 27,5—28,5°. Ausbeute 7 g.

0,2742 g Subst.: 0,8517 g CO_2. 0,1889 H_2O.

$C_{15}H_{16}O$	Ber.	C 84,85	H 7,61
	Gef.	„ 84,71	„ 7,84.

Zur Darstellung des Äthers auf dem anderen Wege wurde Dihydrozimtalkohol durch Erwärmen mit etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Phosphortribromid in das entsprechende Bromid[2]) (Siedep. 108—109° bei 11,5 mm) verwandelt und dieses mit Phenol (in Aceton) und Kaliumcarbonat einige Stunden gekocht. Der gewonnene Äther stimmte im Schmelzpunkt (28 bis 28,5°, Mischprobe) und allen sonstigen Eigenschaften mit dem obigen überein.

C-Alkylierung.

1. o-Cinnamylphenol,

$$C_6H_4\begin{cases} OH\ (1) \\ CH_2.CH{:}CH.C_6H_5\ (2) \end{cases}.$$

Zu dem aus 18,8 g *Phenol* (in 100 g Benzol) bereiteten Natriumsalz gab man das in wenig Benzol gelöste *Cinnamylbromid*, worauf mäßige Erwärmung eintrat. Nach 5 stündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde die Aufarbeitung in der folgenden wesentlich vereinfachten Weise vorgenommen, die

[1]) Ein von Grignard (C. **1904**, I, 1493) aus $C_6H_5O.CH_2.CH_2.Br$ und $Cl.Mg.CH_2.C_6H_5$ dargestellter und als *Öl* beschriebener Äther von obiger Formel kann daher nicht ganz rein gewesen sein.

[2]) Rupe u. Bürgin, B. **43**, 178 (1910).

Digitized by Google

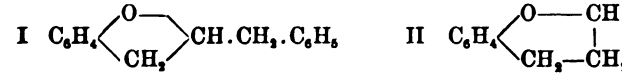
auch in den meisten späteren Fällen zur Anwendung kam: Zusatz von Wasser, Abheben der Benzolschicht, völliges Verjagen des Benzols (zuletzt im Vakuum), Übergießen des dickölligen Rückstandes mit dem mehrfachen Volumen methylalkoholischen Kalis und Klärung der entstandenen Lösung bzw. Suspension durch Petroläther (1—2 maliges Ausschütteln damit genügt, um das verhältnismäßig wenig Alkaliunlösliche aufzunehmen, während bei dem umgekehrten Verfahren — Extraktion des vielen Alkalilöslichen aus der Petrolätherlösung — sehr häufiges Ausschütteln mit der Kalilauge erforderlich ist). Vom nichtphenolischen Anteil wurden aus dem Petroläther nur 2—3 g erhalten, der ganze Rest mußte also der C-Alkylierung anheimgefallen sein. Aus der alkalischen Lösung wurde das Phenol wieder abgeschieden, mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf ging, unter Hinterlassung eines wohl aus Dicinnamylphenol bestehenden mäßigen Rückstandes, das meiste (25 g = 60 Proc.) bei 207—212° (12 mm) über. Nochmalige Destillation ergab den scharfen Siedepunkt 208—209° (11 mm). Das Phenol erstarrte bald zu einer harten, krystallinischen Masse, die sich gut aus heißem Benzin oder heißer absoluter Ameisensäure umkrystallisieren ließ (radial vereinigte Nädelchen) und dann bei 55,5—56,5° schmolz.

0,1460 g Subst.: 0,4582 g CO_2, 0,0906 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O$	Ber.	C 85,67	H 6,71
	Gef.	„ 85,59	„ 6,94.

Das aus Benzin in zarten Nadeln anschießende Phenylcarbaminat schmolz bei 131,5—132°.

Zum Nachweis der Orthostellung des Cinnamyls wurde das Phenol in Eisessig-Bromwasserstoff gelöst und einige Tage damit stehen gelassen. Ein anderer Teil wurde mit absoluter Ameisensäure gekocht. In beiden Fällen ging das Phenol in ein alkaliunlösliches Isomeres über, das nach Lage der Sache nur *2-Benzyl-cumaran* (I) *oder 2-Phenylchroman* (II) sein konnte:

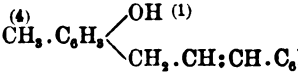


Beide Verbindungen sind schon bekannt: Das Cumaran (Schmelzp. 26°) ist vor kurzem von Stoermer, Chydenius

Digitized by Google

und Schinn[1]) durch Reduktion des 2-Benzoyl-cumarons, das Chroman (Schmelzp. 44—45°) schon vor längerer Zeit von Harries und Busse[2]) aus o-Oxy-benzal-acetophenon durch eine Reihe hier nicht näher zu erörternder Umwandlungen dargestellt worden. — Unser Produkt siedete, nachdem es von einer kleinen Menge unangegriffen gebliebenen Phenols durch Kalilauge befreit war, bei 332°; das Destillat erstarrte sogleich zu einer festen Masse, die nach Umlösen aus heißem Methylalkohol bei 43—44° schmolz; die Mischprobe mit dem Harries-Busseschen Chroman ergab keine Depression. Zweifellos liegt also das letztere vor.[3]) Für die Darstellung des als Muttersubstanz des Catechins wichtigen 2-Phenylchromans ist damit ein neuer bequemer Weg gefunden.

2. *o-Cinnamyl-p-kresol,*



Darstellung wie oben, nur daß nach der Zugabe des Cinnamylbromids nicht auf dem Wasserbad erhitzt, sondern nur einige Tage stehen gelassen wurde. Da die Ausbeute (23 g Reinprodukt aus 21 g Kresol) dadurch nicht verringert wurde, scheint die Temperatur auf das Stattfinden der C-Alkylierung von keinem erheblichen Einfluß zu sein. Das Phenol ist ein glycerindickes Öl vom Siedep. 218—219° (13 mm), in wäßrigem Alkali nach einigem Schütteln klar löslich, mit Phenylisocyanat sich zu einem Phenylcarbaminat vom Schmelzp. 124,5—125° verbindend.

0,3430 g Subst.: 1,0750 g CO_2, 0,2228 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O$	Ber.	C 85,66	H 7,20
	Gef.	„ 85,45	„ 7,27.

Natrium-p-Kresolat und Dihydrocinnamylbromid.

Beim Kochen in Benzol fand die mit dem nichthydrierten Bromid so reichlich erfolgende Kernalkylierung auch nicht

[1]) B. 57, 72 (1924). [2]) B. 29, 380 (1896).

[3]) Herr Professor K. Freudenberg hatte die Güte, uns auf die vermutliche Identität unseres Produktes mit dem Harries-Busseschen Chroman aufmerksam zu machen. Die Existenz des letzteren war uns entgangen, da es von seinen Entdeckern unter dem unzutreffenden Namen „Phenylhydrocumaran" beschrieben worden ist.

Digitized by Google

spurenweise statt. Die Stoffe schienen überhaupt nur wenig aufeinander eingewirkt zu haben, da ein großer Teil des Bromids unverändert zurückerhalten wurde.

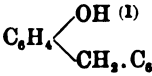
IV. Versuche mit Benzylchlorid.

Von einer Anzahl von Natriumphenolaten (von *gew. Phenol, p-Kresol, α- und β-Naphthol, Guajakol*) wurde, in Nachprüfung der schon vorhandenen Angaben, festgestellt, daß die Umsetzung mit dem Chlorid in *methyl-* und *äthylalkoholischer* Lösung fast nur die Benzyläther[1]) und nichts oder nur wenig von den Kernbenzylderivaten ergibt. Am bequemsten und fast quantitativ erhält man die Benzyläther nach der für den Phenolcinnamyläther gegebenen Vorschrift, nur daß man die Mischung des betreffenden Phenols mit methylalkoholischem Natriummethylat und Benzylchlorid noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. — *Phenolbenzyläther* ist trotz des hohen Siedepunktes (286—288°) völlig unzersetzt, d. h. ohne Umlagerung destillierbar; das Destillat gibt an Alkalilauge nichts ab.

Kernbenzylierungen.

Die Versuche erstreckten sich auf die fünf oben genannten Phenole, die sich sämtlich der Kernbenzylierung zugänglich erwiesen. Für Phenol und α- und β-Naphthol konnte nachgewiesen werden, daß das Benzyl in die *Orthostellung* eintritt (bei p-Kresol ist dies selbstverständlich); für das Guajakol steht der Beweis noch aus.

1. o-Benzylphenol,



In reinem Zustande war dieses Orthoderivat zur Zeit unserer Versuche noch nicht bekannt. Nach einer Angabe von Rennie[2]) entsteht es als Nebenprodukt bei der Kondensation von Phenol und Benzylchlorid mittels Zink, konnte aber bis jetzt nicht vollständig von dem als Hauptprodukt auftretenden Paraderivat getrennt werden. Erst ganz vor kurzem

[1]) Zu den Phenolbenzyläthern vgl. namentlich Staedel, A. 217, 43 bis 49 (1883) und Haller u. Guyot, C. r. 116, 43 (1893); über Guajakolbenzyläther Merck, C. 1898, I, 857.

[2]) Soc. 49, 406 (1886).

Digitized by Google

— wir erfuhren davon erst nach Abschluß unserer Versuche — ist es den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]) gelungen, aus dem von der krystallinischen Paraverbindung abgesaugten Öl das darin enthaltene o-Benzylphenol durch folgendes Verfahren abzutrennen: das Öl wird mit Barytwasser gekocht, wobei das Paraderivat zum Teil schon in der Hitze, vollständig beim Erkalten als Bariumsalz ausfällt; aus dem Filtrat scheidet sich dann beim Ansäuern das Orthoderivat in reinem Zustand ab.

Da das erwähnte Nebenprodukt nur ausnahmsweise zur Verfügung steht, wird man sich zur Darstellung des o-Benzylphenols wohl stets des neuen, *ausschließlich* die Orthoverbindung liefernden Verfahrens bedienen, bei dem, wie der folgende, im größeren Maßstab ausgeführte Versuch zeigt, die Ausbeute an Reinprodukt etwa 50 Proc. beträgt.

928 g staubfeines und völlig trockenes Natriumphenolat[2]) wurden in 1 Liter Toluol suspendiert, mit 1012 g Benzylchlorid versetzt und die Mischung über Nacht stehen gelassen. Während dieser Zeit schien — der Stopfen war am folgenden Morgen abgeschleudert — eine lebhafte Siedereaktion erfolgt zu sein; das pulvrige Natriumphenolat war verschwunden und statt seiner eine hellbraune Gallerte von kolloidal ausgeschiedenem Kochsalz vorhanden. Danach wurde noch 5 Stunden im Ölbad (Temp. 160°) zu gelindem Sieden erhitzt. Bei der in der gewöhnlichen Weise erfolgten Aufarbeitung wurde nicht mit methylalkoholischem, sondern oftmals mit wäßrigem Alkali ausgeschüttelt, wodurch sich erreichen ließ, daß nur das Monobenzyl-, aber nichts oder nur wenig von dem gleichzeitig entstandenen Dibenzylphenol in den Auszug einging. Durch Wiederabscheidung des Phenols mit Säure, Aufnahme mit Äther usw. erhielt man 1020 g eines klaren, gelbbraunen Öles, von dem nach einem Vorlauf von 180 g gew. Phenols[3]) 757 g völlig scharf bei 187—188° (20—21 mm) versiedeten, unter Hinterlassung eines Rückstandes von nur 30 g. Nach nochmaliger Destillation (Siedep. 171° bei 13 mm) erstarrte das Öl rasch und vollständig zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sich

[1]) Patentanmeldung zu F. 53443 vom 9. Februar 1928.

[2]) In der Form, wie es in den Fabriken zur Darstellung von Salicylsäure verwandt wird.

[3]) Aus der beträchtlichen Menge des nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5ONa + 2\,C_7H_7.Cl = C_6H_3(C_7H_7)_2.OH + C_6H_5.OH + 2\,NaCl$$

entstandenen gew. Phenols ist zu schließen, daß auch Dibenzylierung in ziemlichem Betrage erfolgt war. Leider wurde die Verarbeitung auf Dibenzylphenol damals unterlassen.

Digitized by Google

nach dem Abpressen des wenigen noch anhaftenden Öles als reines Monobenzylphenol erwies:

0,2487 g Subst.: 0,7706 g CO_2, 0,1497 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O$	Ber.	C 84,74	H 6,57
	Gef.	„ 84,51	„ 6,78.

Durch Prüfung mit Barytwasser (siehe oben) wurde festgestellt, daß von der isomeren Paraverbindung keine Spur vorhanden war.

Gute Resultate gab auch ein zweiter Versuch, bei dem das Benzylchlorid (mit etwas Toluol verdünnt) statt zu fertigem Natriumphenolat zu einer Mischung von Natriumdraht und Phenol (letzteres in der 2—3fachen Menge Toluol gelöst) zutropfen gelassen wurde. Die Reaktion setzte von selbst ein unter sehr raschem Verbrauch des Natriums (viel rascher als bei der Einwirkung des Metalls auf Phenol allein) und brauchte nur ab und zu durch Eintauchen in warmes Wasser unterstützt zu werden. Nach dem Verschwinden alles Natriums wurde noch eine Zeitlang im Ölbad erhitzt. Die Ausbeute kam der vorigen ungefähr gleich.

Das Phenol siedet im Kohlensäurestrom unzersetzt bei 312°. Der Schmelzpunkt (bestimmt an einer größeren Menge schmelzenden Materials) wurde zu 21° [1]), der Erstarrungspunkt zu 19° gefunden (Schmelz- und Siedepunkt der Paraverbindung 84° bzw. 325—330°).[2]) — Das Phenylcarbaminat krystallisiert aus heißem Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 117,5—118°. — Der durch 1tägiges Erhitzen des Phenols in Aceton mit Methyljodid und Kaliumcarbonat im Rohr auf 100° leicht zu erhaltende flüssige Methyläther[3]) siedet bei 159—160° (12 mm).

Nachdem an *unserem* Produkt (A) der Schmelzpunkt sich zu 21° ergeben hatte, war es uns überraschend zu hören, daß an dem von den Elberfelder Farbenfabriken auf die andere Weise gewonnenen Produkt (B) der Schmelzpunkt viel höher, zu 52°, gefunden worden war. Da bei dem durchaus einheitlichen Aussehen unseres Phenols und dem für reine Substanzen

[1]) Im Kapillarrohr etwas höher, 22—23°.

[2]) Liebmann, B. 15, 152 (1882); nach Perkin u. Hodgkinson (Soc. 37, 723 [1880]) 320—322°.

[3]) Über Darstellung dieses Äthers auf anderem Wege, aus o-Methoxybenzylbromid und Phenylmagnesiumbromid, vgl. Späth, M. 34, 1998 (1913).

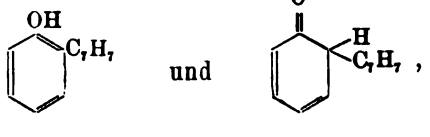
Digitized by Google

charakteristischen nahen Zusammenfallen von Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt an eine Unreinheit unserer Verbindung nicht zu denken war, erbaten wir uns eine Probe von B und konnten dann leicht feststellen, daß es sich um *zwei verschiedene Formen derselben Substanz* handelt, die leicht ineinander überzuführen sind. Form A ist die energiereichere und deshalb in dem Schmelzfluß zunächst entstehende *labile* Modifikation, die, sobald die Umwandlung einmal angeregt ist, *spontan* und *exotherm* in den *stabilen* Endzustand der Form B von kleinerem Energiepotential übergeht.

Äußerlich stellte B (offenbar langsame Ausscheidung aus einem Schmelzfluß) schön ausgebildete, glasglänzende Krystalle von über 1 cm Größe dar, die in der Tat ziemlich scharf bei 52° schmolzen. Als ein Splitterchen davon in unser strahlig-krystallinisches A, das sich bis dahin (über 1 Jahr) völlig unverändert gehalten hatte, eingetragen wurde, begann, von der Berührungsstelle ausgehend, unter merklicher Wärmeabgabe, aber ohne daß die Substanz sich vorübergehend verflüssigte, eine Umwandlung von A in B, die sich allmählich durch das Ganze durchzog. An dem einer Verwitterung ähnlich sehenden Mattwerden der Krystallmasse war das Fortschreiten der Umwandlung gut zu erkennen. Wurde etwas von A in einem Mörser mit einer Spur von B verrieben, so tat die Umwandlung äußerst rasch, in wenigen Sekunden, ein.

Ist einmal im Laboratoriumsraum die stabile Form B vorhanden, so ist es nicht mehr leicht, die labile Form A zu erhalten, da die winzigsten Krystallkeime von B die Umwandlung einleiten. Während früher — solange wir B nicht besaßen — aus dem warmen Schmelzfluß stets und nur die Form A (Schmelzp. 21°) erhalten wurde, krystallisiert jetzt in dem mit den Keimen von B infizierten Raum beim Erkalten der etwa 70° warmen Schmelze in einer offenen Schale stets sofort B aus. Die labile Form A dagegen erhält man, wenn man die warme, vor dem Zutritt von Keimen peinlichst geschützte Schmelze in Eiswasser längere Zeit stark unterkühlt stehen läßt oder, falls die Krystallisation nicht spontan eintritt, mit einem Krystall von A animpft.

Im allgemeinen hat man den Eindruck, daß es sich hier nicht um chemische Isomerie handelt, etwa im Sinne von



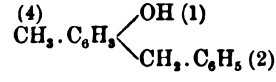
sondern nur um *physikalisch-krystallographische* nach Art der bei den Zimtsäuren, dem Benzophenon, dem Aminocrotonsäure-

Digitized by Google

ester usw. beobachteten. Bei den Phenolen scheint ein Fall dieser letzteren Art noch nicht bekannt zu sein.

Im Anschluß an die Benzylierung des Phenols wurde noch versucht, die entsprechende Umsetzung auch mit den *Nitro*benzylhalogeniden zu erzielen. Aber gerade hier, wo die Reaktion einen gewissen technischen Wert gehabt hätte, versagte sie. Beim Umsatz von *p-Nitrobenzylchlorid* mit Natriumphenolat fand weitgehende Verharzung statt. Bei der Einwirkung von *m-Nitrobenzylbromid* wurde von Alkalilöslichem so gut wie nichts erhalten; Hauptprodukt (80 Proc.) war ein dickliches gelbes Öl vom Siedep. 219—221° (13 mm), dessen Alkaliunlöslichkeit wir anfangs einem Verdecktsein des phenolischen Charakters zuschrieben (vgl. den späteren Versuch mit Diphenylmethylbromid). Da das Öl aber nicht nur in Claisenscher Kalilauge, sondern selbst in absolut-methylalkoholischem Kali völlig unlöslich war, da es ferner mit Diazosalzen nicht kuppelte, kann es wohl nur Phenol-m-nitrobenzyläther $C_6H_5.O.CH_2.C_6H_4.NO_2$ gewesen sein. Es scheint also, daß die in dem Benzyl vorhandene Nitrogruppe den Eintritt des Restes in den Kern aus irgendwelchem Grunde erschwert oder völlig verhindert.

2. *o-Benzyl-p-kresol*[1]),



Angewandt 52 g Natrium-p-kresolat (in 120 g Toluol) und 51 g Benzylchlorid. Bedingungen der Umsetzung wie bei Natriumphenolat, Aufarbeitung wie bei Cinnamylphenol. Von Kresolbenzyläther erhielt man nur 5 g, von alkalilöslichem Öl dagegen 70 g. Mehrmalige Fraktionierung des letzteren unter 12 mm Druck ergab 8 g p-Kresol, 42 g reines Monobenzylkresol vom Siedep. 180—182° und 6 g Dibenzylkresol vom Siedepunkt 250—252°.

o-Benzyl-p-kresol ist ein dickflüssiges, wasserhelles, fast geruchloses Öl, in wäßrigem Alkali von mittlerer Konzentration klar löslich. Sein Phenylcarbaminat schmilzt bei 144,5—145°.

0,1787 g Subst.: 0,5560 g CO_2, 0,1175 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O$	Ber. C 84,80	H 7,12
	Gef. „ 84,86	„ 7,36.

o,o-Dibenzyl-p-kresol, sehr viskoses Öl, hat fast kryptophenolischen Charakter: mit wenig methylalkoholischer Kalilauge

[1]) Bis jetzt ist nur ein p-Benzylkresol (Derivat des Metakresols?) bekannt, vgl. Paterno u. Mazzara, G. 8, 303 (1878).

Digitized by Google

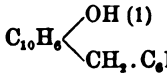
(mit mehr davon fällt ein öliges Kaliumsalz aus) ist es noch mischbar, aber der kleinste Wasserzusatz scheidet es fast vollständig wieder ab.

0,1908 g Subst.: 0,6117 g CO_2, 0,1224 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O$	Ber. C 87,45	H 7,00
	Gef. „ 87,44	„ 7,18.

In kleiner Menge (15 Proc.) konnte o-Benzylkresol auch durch Kochen von freiem Kresol in Toluol mit Kaliumcarbonat und Benzylchlorid erhalten werden; Hauptprodukt der Umsetzung war aber fester Kresolbenzyläther[1]) vom Schmelzp. 41°.

3. o-Benzyl-α-naphthol,



Aus 29 g α-Naphthol (in 100 g Toluol) und 4,6 g Natriumdraht stellte man die Natriumverbindung dar und gab dem noch heißen Brei das Benzylchlorid (26 g) zu. Nach Ablauf der von selbst sich einstellenden Reaktion wurde noch einige Stunden im Ölbad zum gelinden Sieden erhitzt. Durch weitere Verarbeitung in der beim Cinnamylphenol beschriebenen Weise erhielt man 38 g eines dicken Öls, von welchem bei der Destillation der Hauptteil (26 g) bei 235—245° (12—13 mm) überging (das meiste bei 237—240°). Das zunächst ölige Destillat erstarrte allmählich zu einer harten krystallinischen Masse. Nach Beseitigung der letzten Ölreste durch Aufbringen auf Ton wurde erst aus heißem Ligroin, dann aus einer Mischung von Essigsäure und Ameisensäure umkrystallisiert (Lösen in wenig heißem Eisessig und Zusatz von 85-proc. Ameisensäure bis zur eben beginnenden Trübung). Beim Erkalten schied sich die Verbindung in schönen glänzenden Nadeln oder dünnen Prismen vom scharfen Schmelzp. 73,5—74° ab.

0,1348 g Subst.: 0,4305 g CO_2, 0,0748 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O$	Ber. C 87,14	H 6,03
	Gef. „ 87,10	„ 6,21.

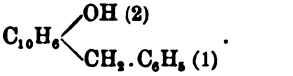
Nach dem Schmelzpunkt ist das Phenol verschieden von dem von Bakunin und Barberio[2]) aus α-Naphthol und Benzyl-

[1]) Staedel, A. 217, 44 (1883).
[2]) G. 33 II, 467 (1903).

Digitized by Google

chlorid mittels Zink dargestellten und bei 125—126° schmelzenden p-Benzyl-α-naphthol; es kann also nur das Orthoderivat sein.

4. o-Benzyl-β-naphthol,



Nach der sehr guten Ausbeute in diesem Falle (60—70 Proc.) scheint das β-Naphthol zur Aufnahme von Alkyl in den Kern ganz besonders befähigt zu sein.[1])

Die Umsetzung wurde genau so vorgenommen wie in dem vorigen Falle. Bei der Aufarbeitung zeigte sich, daß, falls nicht zu viel Toluol (nicht mehr als das 2—3 fache vom Gewicht des Naphthols) angewandt wurde, bei der Zugabe des Wassers ein erheblicher Teil des entstandenen Produkts, und zwar ziemlich rein, sich in der aufschwimmenden Toluolschicht abscheidet. Davon wurde abgesaugt und der im Toluol enthaltene Rest durch die öfters beschriebene Operation (vgl. bei Cinnamylphenol) von dem Alkaliunlöslichen (nur wenig) befreit. Aus dem verbliebenen dicken Öl schied man durch Destillation den bei 235—250° (13 mm) übergehenden Hauptanteil ab, ließ durch 1—2 tägiges Stehen völlig erstarren, beseitigte letzte Ölspuren durch Abpressen und krystallisierte das Ganze (einschließlich des oben erwähnten Produkts) aus heißem Benzin und danach aus 85-proc. Ameisensäure um.

0,1841 g Subst.: 0,5869 g CO_2, 0,1038 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O$	Ber. C 87,14	H 6,03
	Gef. „ 86,94	„ 6,31.

In ziemlicher Menge (40—45 Proc.) entsteht das Benzylderivat auch, wenn Benzylchlorid einer siedenden Mischung von β-Naphthol, Toluol und Kaliumcarbonat unter Turbinieren (das sich überhaupt für alle diese Umsetzungen empfiehlt) allmählich zugesetzt wird (vgl. hierzu den Versuch mit p-Kresol, wo unter den gleichen Bedingungen nur wenig von dem Kernbenzylderivat erhalten wurde).

---

[1]) Es wäre von Interesse, zu prüfen, ob Natrium-β-naphtholat nicht auch mit den *gesättigten* Alkylhalogeniden wenigstens kleine Mengen der Kernalkylderivate bildet.

Digitized by Google

Das Phenol krystallisiert in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 111—112°. In verdünnter Natronlauge ist es klar löslich zu einer schwachblau fluorescierenden Flüssigkeit, der durch Äther viel von dem Phenol wieder entzogen wird; überschüssige Natronlauge scheidet nach einigem Stehen ein feinkrystallinisches Natriumsalz ab. — Das *Acetat* krystallisiert aus heißem Petroläther in starkglänzenden Täfelchen vom Schmelzp. 65—65,5°, das *Benzoat* aus heißem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 96,5 bis 97,5°.

Das Phenol ist jedenfalls identisch mit dem von Bakunin und Altieri[1]) aus Benzylchlorid und β-Naphthol mittels Zink gewonnenen o-Benzyl-β-naphthol. Kleine Differenzen im Schmelzpunkt (für das freie Phenol wird 115—116°, für das Acetat 40°, für das Benzoat 95—97° angegeben) dürften auf nicht völlige Reinheit des von Bakunin und Altieri erhaltenen Präparats zurückzuführen sein.

5. Benzyl-guajakol, (6) $CH_3O.C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\CH_2.C_6H_5\ (2)\end{cases}$.

Trotz vielen Herumprobierens konnte die Ausbeute an Kernbenzylderivat hier nicht über 20—25 Proc. gesteigert werden. Hauptprodukt war stets Guajakolbenzyläther vom Schmelzp. 62° und Siedep. 187—188° (13 mm). Das Vorhandensein der o-Methoxylgruppe scheint also der Aufnahme von Alkyl in den Kern nicht günstig zu sein.

Das aus dem alkalilöslichen Anteil herausdestillierte Benzylguajakol [Siedep. 195° (13 mm)] erstarrte bald zu einer festen Masse, die aus warmer absoluter Ameisensäure in flachen Nadeln herauskam und dann scharf bei 38° schmolz.[2]) In alkoholischer Lösung gab das Phenol mit wenig Eisenchlorid eine dunkelblaue, mit mehr eine dunkelgrüne Färbung.

0,3082 g Subst.: 0,8865 g CO_2, 0,1875 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber. C 78,46	H 6,59
	Gef. „ 78,45	„ 6,81.

[1]) G. 33 II, 487 (1903).

[2]) Über ein öliges Benzylguajakol aus Guajakol und Benzylchlorid mittels Zink vgl. S. di Boscogrande, Atti d. Accad. d. Lincei 6 II, 306 (1897).

Digitized by Google

V. Versuch mit Diphenylmethylbromid, $(C_6H_5)_2CH.Br$.[1])

Wie bei der sehr lockeren Bindung des Broms in diesem Bromid[2]) zu erwarten war, ist die Einwirkung hier ganz besonders lebhaft: ein Gemisch von Natriumphenolat und dem Bromid in Benzol kommt bald in heftiges Sieden. Um dies zu vermeiden, läßt man in Wasser von 10° 1 Tag stehen, gibt dann Wasser und Benzin zu, entfernt eine kleine Menge gewöhnlichen Phenols mit wäßriger Natronlauge und schüttelt 12—15 mal mit Claisenscher Kalilauge aus. In dem Benzol–Benzin bleiben etwa 40 Proc. Harz. Das aus dem alkalischen Auszug in üblicher Weise wieder freigemachte Benzhydrylphenol, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.OH$, stellt, im Vakuum getrocknet, eine sehr viskose, in Fäden ausziehbare Masse dar[3]), völlig unlöslich in wäßrigem Alkali jeder Konzentration, aber klar löslich in einer genügenden Menge methylalkoholischen Kalis. Aus der mit etwas konzentrierter Natronlauge versetzten äthylalkoholischen Lösung fallen auf Zusatz von Diazosalzen gelbe bis orangefarbene Azofarbstoffe aus. — Die Ausbeute an dem Phenol betrug etwa 60 Proc.

---

[1]) Vgl. hierzu auch Busch, Z. Ang. 37, 53 (1924).

[2]) Darstellung des Bromids (statt der üblichen Bereitung aus Diphenylmethan und Brom, Beilstein, 4. Aufl. V, 592): Zu Benzhydrol (42 g), in der dreifachen Menge Kohlenstofftetrachlorid gelöst, gibt man Phosphortribromid (27 g), läßt einen Tag stehen, erwärmt 6 Stunden auf 60—70°, filtriert von dem weißgelblichen Bodensatz ab, wäscht mit Eiswasser und Natriumacetatlösung, trocknet über Chlorcalcium und destilliert. Das bei 172—176° (14 mm) Übergegangene (36 g = 65 Proc.) erstarrt bald zu einer strahligen Masse vom Schmelzp. 43—45°.

[3]) Jetzt, nach anderthalbjährigem Aufbewahren, hat sich in der Masse einiges Krystallinische abgeschieden.

Digitized by Google

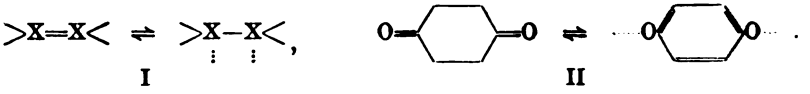
Zur Konstitution der Nitrosoverbindungen;

von *Stefan Goldschmidt* und *Fritz Christmann*.

[Aus dem Chem. Inst. der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 7. Februar 1925).

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über freie Radikale haben wir uns die Frage vorgelegt, ob nicht in manchen Fällen die große Reaktionsfähigkeit der doppelten Bindung durch eine Tautomerie in folgendem Sinne bedingt ist.



I II

Dies würde in sich schließen, daß in diesen Fällen die Doppelbindung *Eigenschaften annehmen kann, wie sie freien Radikalen zukommen.* Hierfür finden sich in der Literatur schon vereinzelte Belege. Hierher gehört vor allem das p,p'-Biphenylen-bis-diphenylmethyl.[1]) Dann addiert Chinon nach Schmidlin Triphenylmethyl unter Bildung des *Hydrochinon-bis-triphenylmethyläthers.*[2]) Diese Tatsache und die Beobachtung, daß N,N'-Trimethyl-indamin Stickoxyd addiert, veranlaßten dann Wieland[3]) die Möglichkeit einer Tautomerie der Chinone mit den Aroxylen (II) zur Diskussion zu stellen.

Uns schien ein besonders geeignetes Material in den Nitrosoverbindungen vorzuliegen.[4]) Ganz ähnlich wie die *gefärbten freien Radikale* und ihre *farblosen Dimeren* bilden die grünen *Nitrosoverbindungen* und die *farblosen Bisnitrosyl*verbindungen ein von Lösungsmittel, Temperatur und Substitution abhängiges Gleichgewicht. Dieses stellt sich, wie schon früher erkannt wurde[5]), häufig sehr langsam ein, genau wie dies von den *Phenanthroxylen*[6])

[1]) Schlenk, B. 48, 661, 716 (1915).

[2]) B. 43, 1298 (1910). [3]) B. 53, 1318 (1920); 55, 1806 (1922).

[4]) Hierauf hat schon Walden in der „Chemie der freien Radikale", Leipzig 1924, S. 285, hingewiesen. Die vorliegende Arbeit war aber schon in Angriff genommen und im wesentlichen fertig gestellt, als das Buch von Walden erschien.

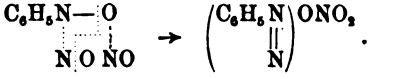
[5]) Lit. s. Walden, a. a. O.; ferner Soc. 125, 168 (1924).

[6]) B. 55, 3197 (1922); A. 438, 202 (1924).

Digitized by Google

Goldschmidt und Mitarbeiter festgestellt haben. Diese rein physikalischen Erscheinungen, die nur für die Dissoziation eines Moleküls in zwei Hälften beweisend sind, könnten natürlich keinen Beweis für *die radikalähnliche Natur* der *freien Nitrosoverbindungen* bilden, wenn nicht auch recht gewichtige chemische Gründe dafür sprächen.

Stickoxyd pflegt sich nach unsern bisherigen Erfahrungen nur an freie Radikale[1]) zu addieren. Nun setzen sich aber Nitrosoaryle, wie schon Bamberger gezeigt hat, mit Stickoxyd glatt unter Bildung der entsprechenden Diazonium-nitrate um (III), wobei der Reaktionsverlauf sich wohl in folgenden Stufen abspielt.



Radikale mit *zweiwertigem Stickstoff* und *einwertigem Sauerstoff* setzten sich mit *Hydrazobenzol* unter Bildung von *Azobenzol* und *Hydrazin* bzw. *Phenol* um. Zwischen Nitrosobenzol und Hydrazobenzol tritt eine ganz ähnliche Reaktion ein[2]) (IV).

IV $C_6H_5NO + C_6H_5(H)N.N(H)C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.N_2.C_6H_5 + C_6H_5NH(OH)$.

Als ganz außerordentlich *typisch* für Radikale kann nach Wieland ihre *Neigung zur Disproportionierung* gelten, wobei Reduktionsprodukt und Oxydationsprodukt des Radikals auftreten. Die gleiche Erscheinung zeigt nach Bamberger[3]) eine Lösung des *Nitrosobenzols* beim Aufbewahren. Von den zahlreichen Spaltstücken seien nur zwei erwähnt, die typisch sind. *Nitrobenzol* als eines der Oxydationsprodukte und Azoxybenzol, das durch Kondensation von *Nitroso*benzol und seinem *Reduktionsprodukt Phenylhydroxylamin* entstanden ist.

Eine weitere *charakteristische Reaktion freier Radikale* ist ihre *Anlagerung an die Radikale anderer Elemente.* Wir haben deshalb, um zu versuchen, ob *Nitrosobenzol auch in dieser Beziehung den freien Radikalen gleicht, Triphenylmethyl* und *Nitrosobenzol* miteinander zur Reaktion gebracht. Bei der Umsetzung, die recht prompt eintritt, haben wir zwei Verbindungen gefaßt, die uns Einblick in den Mechanismus des Verlaufs gewähren.

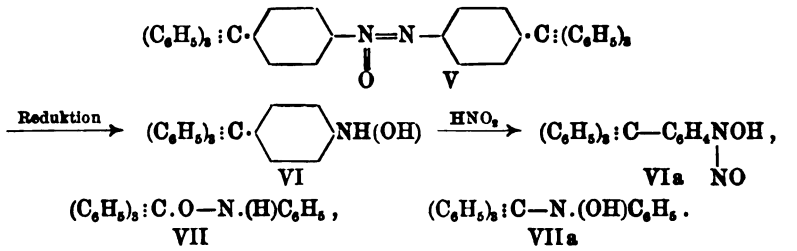
Das am leichtesten zu fassende Produkt ist ein hellgelber

[1]) Über die bereits erwähnten Ausnahmen s. Wieland, a. a. O.
[2]) B. **33**, 3508 (1900); Soc. **67**, 928 (1900). [3]) B. **35**, 1606 (1902).

Digitized by Google

Körper von durchwegs äußerst geringer Löslichkeit. Die Ermittelung seiner Elementarzusammensetzung hat uns mancherlei Schwierigkeiten bereitet, weil er alle Lösungsmittel nach dem Umkrystallisieren so fest zurückhält, daß sie auch unter ganz energischen Trockenbedingungen im Hochvakuum[1]) nicht vollständig zu entfernen sind. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{50}H_{38}N_2O$, die wir durch Analyse der 1 Molekül Chlorbenzol enthaltenden Verbindung ermittelt haben. *Er kann also nur ein Azoxy-tetraphenylmethan* (V) sein, wobei wir uns auf folgende Tatsachen stützen.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig geht er in einen farblosen Körper $C_{25}H_{21}NO$ über (VI); die Formel VII oder VIIa kann für ihn, obwohl der Bildungsweise nach durchaus möglich, nicht in Betracht kommen; denn der Triphenylmethylrest läßt sich durch Hydrolyse auf keine Weise herausspalten; und dies müßte man, wenn er an Sauerstoff (VII) oder Stickstoff (VIIa) gebunden wäre, durchaus erwarten.



V VI VIa

$(C_6H_5)_2:C.O—N.(H)C_6H_5$, VII

$(C_6H_5)_2:C—N.(OH)C_6H_5$. VIIa

Oxydiert man anderseits Amino-tetraphenylmethan mit Caroscher Säure in Eisessiglösung, so erhält man das gleiche Azoxy-tetraphenylmethan (V) und durch Reduktion daraus Hydroxylamino-tetraphenylmethan (VI). Man könnte damit den Beweis für die Konstitution der genannten Körper für erbracht halten, wenn es nicht merkwürdig erscheinen würde, daß bei der Reduktion eines Azoxykörpers als Endprodukt ein aromatisches Hydroxylamin auftritt, während man doch anderseits weiß, daß sich diese sehr leicht zum Amin reduzieren lassen. Da alle unsere Versuche, vom Hydroxylamin[2]) durch starke Reduktionsmittel

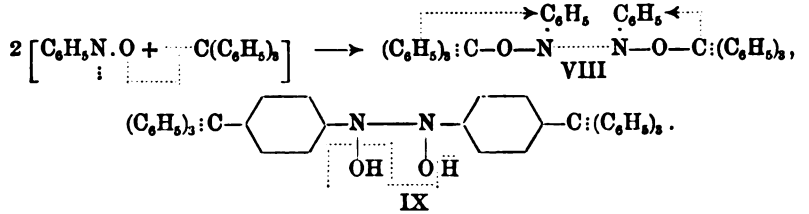
[1]) Selbst über siedendem Nitrobenzol.

[2]) Dieses eigenartige Verhalten des Hydroxylamins, das sicher mit der festen Bindung aller Lösungsmittel — wohl am Sauerstoffatom — der

Digitized by Google

direkt zum *Amino-tetraphenylmethan* zu gelangen, ebenso vergeblich waren wie die, es durch Oxydation mit Caroscher Säure wieder ins Ausgangsmaterial zurückzuverwandeln, haben wir zunächst gegen die erwähnten Formulierungen *Bedenken gehabt.* Wir haben deshalb das *Hydroxylamino-tetraphenylmethan* noch in seine zersetzliche *Nitrosoverbindung* (VIa) übergeführt, um damit die Funktion eines am sekundären Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms zu beweisen. Durch Überführung dieses *Nitrosokörpers* in *Aminotetraphenylmethan* durch Reduktion haben wir *schließlich den Ring für den Strukturbeweis der fraglichen Körper schließen können.*

Der *Azoxykörper* (V) kann sicher nicht in *direkter Anlagerungsreaktion* an das Nitrosobenzol entstanden sein. Man muß vielmehr annehmen, daß zunächst eine Anlagerung an den Sauerstoff (VIII) erfolgt unter gleichzeitiger Polymerisation zweier Moleküle. Dieses Zwischenprodukt lagert sich unter Wanderung des Triphenylmethyl-restes in die p-Stellung des Nitrosobenzols um (IX), hierauf tritt Wasserabspaltung unter Übergang in Azoxytetraphenylmethan (V) ein. *Sicherlich ist die Umlagerung des Primärproduktes nicht vollständig*; denn wir haben stets neben der *Azoxyverbindung* das Auftreten einer *leichtlöslichen Verbindung* (VIII?) beobachtet, die man aber selbst unter subtilsten Bedingungen nicht fassen kann. Man erhält vielmehr nur unter reichlicher Schmierenbildung ein Teilprodukt ihrer Hydrolyse, Triphenylcarbinol.[1])



VIII

IX

Wenn hier wie in manchen analogen Fällen[2]) auch nicht

Azoxygruppe in innerem Zusammenhang steht, reizt auch unter theoretischen Gesichtspunkten zu einer eingehenden Untersuchung der Substitutionsprodukte des Tetraphenylmethans.

[1]) Auf die Herausarbeitung des anderen Spaltstücks Azoxybenzol haben wir verzichtet, weil es auch bei ganz anderem Verlauf (Selbstzersetzung) entstanden sein könnte.

[2]) Wieland, B. 52, 896 (1919). Goldschmidt u. Renn, B. 55, 632 (1922); s. auch A. 437, 217 (1924).

Digitized by Google

das *primäre Produkt der Anlagerung* zu fassen ist, *so steht doch außer allem Zweifel, daß die Reaktion zwischen Triphenylmethyl und Nitrosobenzol diesen Weg* nimmt.

Die chemische und physikalische Analogie des Nitrosobenzols mit Radikalen mit einwertigem Sauerstoff und zweiwertigem Stickstoff wird durch die angeführten Tatsachen so groß, daß wir für das freie Nitrosobenzol zum mindesten eine Tautomerie (X) für gegeben halten, wenn wir nicht vorziehen, anzunehmen, daß die Doppelbindung im Nitrosobenzol zwischen Kohlenstoff und Stickstoff sich in einem sehr unausgeglichenen Zustande befindet, der sich, soweit wir ihn durch Reaktionen erkennen können, nur wenig von dem unterscheidet, in dem das Stickstoff- und das Sauerstoffatom sich in seinen Radikalen befindet.

$$X \quad C_6H_5N{=}O \rightleftharpoons C_6H_5N\overset{\vdots}{-}\overset{\vdots}{O}.$$

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Triphenylmethyl auf Nitrosobenzol.

7 g Hexaphenyläthan werden in Kohlensäureatmosphäre in thiophenfreiem, über Natrium getrocknetem Benzol gelöst, dazu läßt man durch einen Tropftrichter eine Lösung von 1,5 g Nitrosobenzol in Benzol langsam zutropfen. Die grüne Farbe des Nitrosobenzols verschwindet sofort, ebenso die charakteristische Farbe des Triphenylmethyls. Nach einiger Zeit, immer langsamer gegen Ende der Reaktion, kehrt die letztere wieder zurück. Nach 1 Stunde filtriert man die rotgelbe Lösung von etwa ausgeschiedenem Triphenylmethylperoxyd ab und verdampft das Benzol im Kohlensäurestrom im Vakuum. Der Rückstand, ein mit gelbrotem Öl durchsetzter gelblicher Körper, gibt beim Verreiben mit Äther das Öl an diesen ab. Durch wiederholtes Verdampfen des Äthers im Vakuum unter Luftausschluß und jedesmaliges Aufnehmen mit neuem Äther, wobei ein Teil des Ausgeschiedenen stets wieder in Lösung geht, kann man die Ausbeute etwas erhöhen (2,5 g).

Die ätherische Lösung färbt sich an der Luft ziemlich rasch dunkel; nach dem Verdampfen verbleiben ölige Schmieren von phenolischem Geruch. Aus ihnen ließen sich nur tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 160° isolieren, die durch

Digitized by Google

Eigenschaften und Mischschmelzpunkt sich als identisch mit Triphenylcarbinol erwiesen.

Der krystalline, durch große Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln ausgezeichnete Körper wurde durch wiederholtes Auskochen mit Benzol gereinigt und schließlich aus viel Tetrachloräthan, Chloroform oder Chlorbenzol umkrystallisiert. Man muß dabei stets das Lösungsmittel nach dem Lösen etwas einengen. Er krystallisiert dann in büschelförmigen Nadeln, die sich bei 333—336° ohne eigentlichen Schmelzpunkt zersetzen. Er enthält alle zur Krystallisation verwendeten Lösungsmittel sehr fest gebunden; sie lassen sich auch durch Trocknen im Hochvakuum über siedendem Acetylen-tetrachlorid und sogar Nitrobenzol nicht vollständig entfernen. Mit konz. Schwefelsäure gibt er nicht die Halochromieerscheinung des Triphenylcarbinols.

Zur Analyse wurde die aus Chlorbenzol umkrystallisierte Substanz (V) mit Äther gewaschen, rasch bis zur Konstanz getrocknet und sofort verbrannt.

0,1463 g Subst.: 0,4542 g CO_2, 0,0729 g H_2O.

$[C_{50}H_{38}N_2O + C_6H_5Cl]$	Ber. C 84,55	H 5,45
	Gef. „ 84,70	„ 5,58.

Hydroxylamino-tetraphenylmethan (VI).

1 g Azoxy-tetraphenylmethan (V) wurde in 100 ccm Eisessig aufgeschlämmt und zum Sieden erhitzt. Beim langsamen Eintragen von 10 g Zinkstaub ging die Substanz allmählich in Lösung; nach 1stündigem Kochen ist die Flüssigkeit völlig klar. Dann gießt man die Flüssigkeit in Wasser und stumpft die Essigsäure durch Soda ab. Der flockige weiße Körper wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen; schließlich wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdunstet. Die neben Schmieren verbleibenden weißen Krystalle wurden aus wenig Benzol umkrystallisiert.

Der Körper ist fast unlöslich in Petroläther und Ligroin, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol. Die bei 218—219° schmelzenden Krystalle enthalten $1^1/_2$ Mol. Krystallbenzol, das beim Trocknen im Vakuum über siedendem Chloroform sich leicht entfernen läßt.

Digitized by Google

0,0789 g Subst.: 0,2465 g CO_2, 0,0432 g H_2O; Kjeldahlbestimmung.[1]) — 0,1965 g Subst.: 0,0084 g N.

$C_{25}H_{21}NO$	Ber. C 85,42	H 6,03	N 3,99
	Gef. „ 85,23	„ 6,13	„ 4,27.

Krystall-Benzolbestimmung. 0,3955 g Subst. verloren 0,0966 g.

$C_{25}H_{21}NO + 1^1/_2 C_6H_6$ Ber. 0,0988.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast. 6,5 mg Subst.: 52,3 mg Campher $\Delta = 14{,}0°$.

Mol.-Gew. Ber. 351 Gef. 376.

Oxydation von p-Amino-tetraphenylmethan mit Caroscher Säure.

In einem Filtrierstutzen wird unter ständigem Turbinieren und Eiskühlung Carosche Säure, die aus 20 g Kaliumpersulfat 22 g konz. Schwefelsäure und 60 g Kaliumsulfat bereitet ist, in 80-proc. Essigsäure aufgeschlämmt und dann tropfenweise eine Lösung von 9 g Amino-tetraphenylmethan in Eisessig zugesetzt. Nun läßt man Wasser zutropfen, durch das sich allmählich weiße Flocken ausscheiden. Die stark saure Flüssigkeit wird dann nach Zusatz von einigen Grammen Natriumcarbonat aufgekocht, wobei der flockige Niederschlag gelblich und krystallin wird. Nach dem Filtrieren und Trocknen bleibt ein gelblichbrauner Körper, der in Benzol teilweise löslich ist. Der Rückstand ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Durch Aufarbeitung der benzolischen Mutterlauge kann man die Ausbeute etwas verbessern (1,5 g).

Der Körper läßt sich wie der aus Nitrosobenzol und Triphenylmethyl gewonnene reinigen und umkrystallisieren. Er hält das Lösungsmittel ebenso fest gebunden; nur einmal ist uns bei Ausscheidung aus übersättigter Lösung die Entfernung von Chloroform im Vakuum bei 130° gelungen. Der Zersetzungspunkt liegt bei 364—366°. Nach dem Mischen mit dem bei 336° sich zersetzenden Anlagerungsprodukt von Triphenylmethyl bei 345—355°.

0,1207 g Subst.: 0,3754 g CO_2, 0,0614 g H_2O. — 0,2459 g Subst.: 0,0461 g AgCl (48 Stunden im Bombenofen).

$[C_{50}H_{38}N_2O + C_6H_5Cl]$	Ber. C 84,55	H 5,45	Cl 4,46
	Gef. „ 84,85	„ 5,7	„ 4,64.

[1]) Bei der Dumasbestimmung sind die Werte stets etwas zu hoch.

Digitized by Google

Reduktion zu Hydroxylamino-tetraphenylmethan (VI).

5 g Rohprodukt wurden wie oben mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. Neben sehr viel Schmieren entsteht das gleiche Reduktionsprodukt, das wie oben aus Benzol umgelöst wurde. Schmelzp. 224—225°, Mischschmelzpunkt mit der Substanz vom Schmelzp. 219°, 221—222°.

Nitroso-hydroxylamino-tetraphenylmethan (VIa).

1 g Hydroxylaminokörper wurde in Chloroform gelöst und eine Lösung der berechneten Menge N_2O_3 in Chloroform zugesetzt. Nach einigem Stehen wurde das Chloroform im Vakuum verdampft und der Rückstand mit Äther verrieben. Dabei gehen die Schmieren in Lösung und ein bräunlichgelber, krystalliner Körper bleibt zurück; er kann nicht mehr umkrystallisiert werden, da er sich schon bei 80° unter Gasentwicklung zersetzt. Er enthält $1^1/_2$ Mol Krystallchloroform, das über siedendem Aceton nur unvollständig zu entfernen ist.

3,193 mg Subst.: 0,147 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{25}H_{20}N_2O_2 + 1^1/_2 CHCl_3$ Ber. N 5,01 Gef. N 5,24.

Reduktion: Hierzu genügt es, in die Lösung des Hydroxylamins N_2O_3 bis zur Grünfärbung einzuleiten und das Chloroform im Vakuum zu verdampfen. Den öligen Rückstand nimmt man in Eisessig auf und reduziert mit Zinkstaub in der Siedehitze, bis die rotbraune Lösung farblos geworden ist. Dann gibt man in Wasser und nimmt in Äther auf. Nach dem Eindampfen desselben erhält man neben Schmieren Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 250—251° schmelzen. Mischschmelzpunkt mit Amino-tetraphenylmethan ohne Erniedrigung.

Oxydationsversuch des Hydroxylaminokörpers.

1 g Hydroxylaminokörper wurde wie das Amino-tetraphenylmethan mit Caroscher Säure oxydiert. Der weiße Körper, der beim Aufkochen seine Farbe nicht veränderte, erwies sich nach der Reinigung als unverändertes Ausgangsmaterial.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.]

Zur Kenntnis des Oxindigos;

von *K. Fries.*

(2. Mitteilung.[1])

[Eingelaufen am 18. Februar 1925.]

Die Tatsache, daß Oxindigo nicht die färberischen Eigenschaften des Indigos und Thioindigos besitzt, hat bei Erörterungen über gewisse Eigenschaften indigoider Verbindungen und ihrer Formulierung mehrfach zur Stützung von Hypothesen gedient.[2]) Ob eine indigoide Verbindung Küpenfarbstoff ist oder nicht, hängt aber in erster Linie davon ab, ob aus ihr mit den gebräuchlichen Verküpungsmitteln ein Reduktionsprodukt entsteht, das, gleich dem Indigoweiß, von der Faser gebunden und durch Luftsauerstoff oder andere gelinde wirkende Oxydationsmittel in den Ausgangsstoff zurückverwandelt wird. Nun liegen beim Oxindigo die Dinge so, daß er mit den üblichen Verküpungsverfahren nicht zu einer dem Indigoweiß entsprechenden Verbindung reduziert werden kann, weil durch Alkalien der Furanring aufgespalten wird und diese Reaktion rascher verläuft als die Reduktion.[3]) Wenn sich mittels saurer Reduktionsmittel eine Oxindigweißverbindung gewinnen läßt[4]), so kann aus ihrer alkalischen Lösung, der „Küpe", durch Luftsauerstoff nicht der Oxindigo zur Abscheidung gelangen, weil er im Augenblick des Entstehens durch das Alkali zerstört wird; in saurer Lösung hingegen ist die Rückverwandlung möglich. Fast die gleichen Verhältnisse findet man bei Oxyderivaten des gewöhnlichen Indigos, die im Ver-

[1]) 1. Mitteilung A. **405**, 346 (1914).

[2]) M. Claasz, B. **45**, 1015 (1912); **49**, 2079 (1916); J. Lifschitz u. H. Lourié, B. **50**, 899 (1917); Madelung u. Wilhelmi, B. **57**, 238 (1924).

[3]) Siehe die 1. Mitteilung und Fries u. Bartholomäus A. **405**, 373 (1914).

[4]) Siehe z. B. die folgende Mitteilung von Fries u. Bartens.

Digitized by Google

gleich zur Mutterverbindung von Alkalien merkwürdig leicht verändert werden. Bei dem *Dioxy-5,5'-indigo*[1]) ist die Alkaliempfindlichkeit so weit gestiegen, daß er aus *Dioxy-5,5'-indigweiß* in alkalischer Lösung nicht mehr durch Oxydation zu erhalten ist, dagegen leicht in saurer. Er ist darum, wie der Oxindigo, kein Küpenfarbstoff, trotzdem er dem Indigo so nahe verwandt ist, wie es eine indigoide Verbindung nur sein kann.

Hieraus geht hervor, wie irrig es ist, den Oxindigo, nur, weil er nicht die färberischen Eigenschaften des Indigos und Thioindigos erkennen läßt, als wesensverschieden von diesen anzusehen, wie es namentlich in der oben erwähnten Abhandlung von M. Claasz[2]) geschieht. Aus einer solchen Annahme gezogene Schlüsse bedürfen der Nachprüfung.

Damit soll nicht behauptet werden, eine solche Wesensverschiedenheit bestehe nicht. Möglich ist sie, und feststellen ließe sie sich, wenn es gelänge, einen Vertreter aus der Reihe des Oxindigos darzustellen, der gegen Alkalien wesentlich widerstandsfähiger ist als der Prototyp.

---

[1]) P. Friedlaender u. O. Schenck, B. 47, 3042 (1914).

[2]) In allen oben angeführten Mitteilungen werden innige Valenzbeziehungen zwischen der Carbonylgruppe und der Brücke angenommen, falls diese von der Iminogruppe oder einem Schwefelatom gebildet wird. Wenn ich auch von solchen Affinitätsbeanspruchungen innerhalb des Moleküls voll überzeugt bin und glaube, daß manche Eigenschaften durch sie ihre Erklärung finden, so kann ich es doch nicht für angängig halten, aus der vielleicht richtigen, aber doch willkürlichen Annahme, zwischen :CO und :NH oder :S bestehe eine wesentlich stärkere Affinitätsbeziehung als zwischen :CO und :O, so weitgehende Schlüsse zu ziehen, wie es M. Claasz tut. — Auch kann ich aus seinen sonstigen Ausführungen nicht die Überzeugung gewinnen, daß wir in der Lage sind, die „alte Theorie", nach der die Farbe und die färberischen Eigenschaften des Indigos durch die chromophore Gruppe .OC.CH:CH.CO. in Verknüpfung mit der auxochromen Gruppe .NHR bedingt werden, durch eine neue, bessere, zu ersetzen (vgl. auch P. Friedlaender u. K. Kurz, B. 55, 1597 [1922]). Ein Vergleich zwischen *Indigo* und *Dianilido-2,3-naphthochinon-1,4* (H. Billig, Dissert. Braunschweig 1924), denen die Gruppierung R'.CO.C(NHR):C(NHR).CO.R' gemeinsam ist, zeigt vielmehr, daß, neben anderen Eigenschaften, auch bezüglich der Farbe dieser beiden Verbindungen und ihrer Diacetyl- und Dehydroderivate Ähnlichkeit besteht. Als Küpenfarbstoff ist der Indigo dem Dianilidochinon allerdings weit überlegen, weil *Indigweiß* eine viel größere Affinität zur Faser besitzt als *Dioxy-1,4-dianilido-2,3-naphthalin.*

Digitized by Google

Von vornherein ist das eine Aufgabe, deren Lösung möglich erscheint. Wissen wir doch, wie sehr in Zweiringsystemen die Beständigkeit des einen Ringes durch Substitutionen im anderen beeinflußt wird. Gerade über Cumaranverbindungen liegen in dieser Hinsicht eingehende Untersuchungen von v. Auwers[1]) vor. Auch ein Vergleich der in den folgenden Abhandlungen beschriebenen, im Benzolkern substituierten Derivate des Cumarandions[2]) untereinander gibt hierüber Auskunft. Im *Benzo-4,5-* und im *Dimethyl-4,6-cumarandion* z. B. ist der lactonartige Ring so beständig, daß die den Lactonen entsprechenden Oxysäuren sich in freier Form nicht haben fassen lassen. Wo sie entstehen sollten, erhält man sofort die um 1 Molekül Wasser ärmeren ringförmigen Verbindungen. Umgekehrt neigt die freie, sehr beständige [*Oxy-1-naphthoyl*]-*2-ameisensäure* so wenig zur Lactonbildung, daß es uns nicht gelang, aus ihr Benzo-6,7-cumarandion zu gewinnen. [*Methoxy-4-oxy-2-benzoyl*]-*ameisensäure* ist frei auch recht stabil, läßt sich aber, wenn auch nur gewaltsam, in *Methoxy-6-cumarandion* überführen. In ihm ist der Lactonring nicht ganz so leicht aufspaltbar, wie im einfachen *Cumarandion*, aber weit leichter als in dem *Benzo-* und dem *Dimethyl-derivat*.

Noch viel deutlicher tritt der Einfluß von Substituenten auf die Festigkeit des Dihydrofuranringes im Cumaran bei den Cumarophenazinen hervor, die den eben genannten Cumarandionen entsprechen. *Benzo-4,5-* und *Dimethyl-4,6-cumarophenazin* z. B. übertreffen an Alkalibeständigkeit das *Cumarophenazin* selbst um ein bedeutendes.[3])

Hiernach kann es nicht zweifelhaft sein, daß auch im Oxindigo, einem Abkömmling des Cumarans, der Eintritt von Substituenten in die Benzolkerne einen großen Einfluß auf die Beständigkeit der Furanringe ausüben wird. Der Fall erscheint durchaus möglich, in dem dieser Einfluß sich so stark geltend macht, daß verdünnte Laugen die Spaltung des Furanringes nicht mehr bewirken können. An einem solchen Beispiele ließe sich voraussichtlich die oben erörterte strittige Frage sicher entscheiden. Von diesen Überlegungen ausgehend, sind die in

[1]) Z. B. B. 49, 811 (1916); B. 50, 1149 (1917).

[2]) B. 45, 154 (1912).

[3]) Genaueres hierüber findet man in der nächstfolgenden Mitteilung.

Digitized by Google

den folgenden Mitteilungen beschriebenen Untersuchungen verschiedener Vertreter aus der Reihe des Oxindigos unternommen worden. Wenn sie auch die Richtigkeit der angestellten Erwägungen bestätigen, so haben sie doch nicht zu dem gewünschten Ziel geführt. Von den bisher geprüften Abkömmlingen des Oxindigos ist der *Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigo* der gegen Alkalilaugen beständigste. So weit, daß er mit Hyposulfit und Alkali sich zu einer Oxindigweißverbindung reduzieren ließe, bevor die Lauge tiefergreifende Zersetzungen hervorgerufen hat, geht die Widerstandsfähigkeit aber nicht. Auch führt die Oxydation des auf andere Weise gewonnenen Oxindigweißderivates mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung nur zu Spaltungsprodukten des *Tetramethyl-oxindigos.*

Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigo und andere indigoide Verbindungen aus Dimethyl-4,6-cumaranon-3;

von *K. Fries* und *K. Bartens.*

Die Synthese des *Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigos* (III) läß sich nicht in der Weise bewerkstelligen wie die des Oxindigos.[1]) Sie scheitert an dem Unvermögen des *Dimethyl-4,6-cumarandion-[p-dimethylamino-anil]-2*, in indifferenten Lösungsmitteln *Dimethyl-4,6-cumaranon-3* zu addieren.[2]) Werden beide Verbindungen mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig erhitzt, so tritt Umsetzung ein; sie führt nun aber, über das Anlagerungsprodukt hinaus, unmittelbar zu dem *Tetramethyl-oxindigo.* Um eine glatt verlaufende Reaktion handelt es sich hierbei jedoch nicht, und für die Gewinnung der indigoiden Verbindung war darum die Beobachtung wertvoll, daß das aus *Nitrosobenzol* und *Dimethyl-4,6-cumaranon* sich bildende *Dimethyl-4,6-cumarandion-anil-2* (I) im Gegensatz zu dem Dimethylamino-anil, leicht mit einem weiteren Molekül des Dimethyl-cumaranons zu *Anilido-2-dioxo-3,3'-tetramethyl-4,6,4',6'-[dicumaranon-2,2']* (II) zusammentritt. Starke Säuren spalten dieses in *Anilin* und den

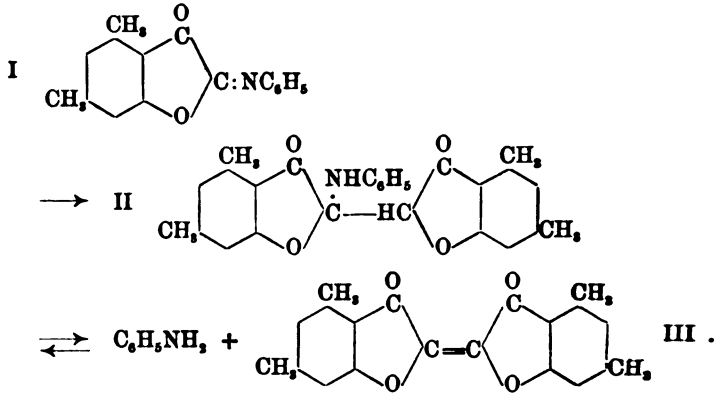
---

[1]) Fries u. Hasselbach, B. 44, 124 (1911); Fries u. Hasenjäger, B. 54, 2931 (1921).

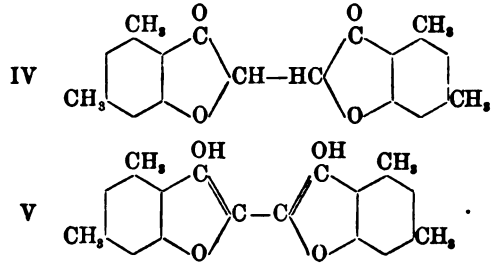
[2]) Auch das entsprechende Anil aus Methyl-5-cumaranon ist ähnlich indifferent, während bei der isomeren Methyl-6-Verbindung die Addition leicht erfolgt. A. 405, 364 (1914).

Digitized by Google

gesuchten *Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigo* (III), die umgekehrt wieder zur Anilidoverbindung II zusammentreten können.



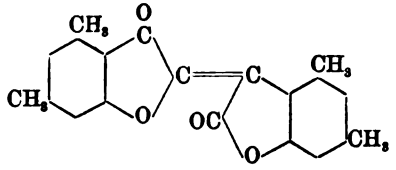
Tetramethyl-oxindigo ist gegen Alkalien wesentlich beständiger als der Prototyp. Langsam wird aber auch er durch dieses Reagens zerstört. Dabei entsteht eine blutrote Lösung. Sie gleicht derjenigen, welche sich aus *Tetramethyl-oxindigoweiß* in alkalischer Lösung durch Berührung mit Luftsauerstoff bildet. Das Oxindigweißderivat wird durch vorsichtige Reduktion des Tetramethyl-oxindigos in saurer Lösung gewonnen. Während seine Diacetylverbindung sich in Eisessiglösung ganz leicht durch gelinde Oxydationsmittel in den *Oxindigo* zurückverwandeln läßt, gelingt das auf keine Weise mit der nicht acylierten Verbindung. Die Ursache für diese auffällige Verschiedenheit kann unseres Erachtens nur darin gefunden werden, daß in dem freien *Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigoweiß* im wesentlichen die Dioxoverbindung von der Formel IV vorliegt. Leicht oxydabel ist aber nur die hydrochinonartige Dienolform V, von der sich die Salze und das Diacetylderivat herleiten.

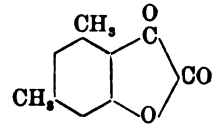


Digitized by Google

Wir haben auch das *Tetrametyl-4,6,4',6'-oxindirubin* (VI) in der gewöhnlichen Weise[1]), durch Kondensation von *Dimethyl-4,6-cumaranon-3* und *Dimethyl-4,6-cumarandion* (VII), dargestellt.

Das Dion VII entsteht durch hydrolytische Spaltung des Anils I.

VI  ,

VII  .

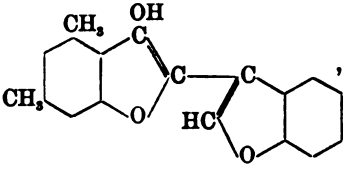
Ein zur Gewinnung des einfachen *Oxindirubins* noch zur Verfügung stehender Weg[2]), der über das aus 2 Molekülen *Cumaranon-3* hervorgehende Kondensationsprodukt $C_{16}H_{10}O_3$ führt, ist in diesem Falle nicht gangbar. Wohl tritt die Kondensation des *Dimethyl-cumaranons* zu einer Verbindung $C_{20}H_{18}O_3$ leicht ein. Es ist aber auf keine Weise gelungen, diese durch Oxydation in indigoide Derivat überzuführen. Auch bei der Darstellung von $C_{20}H_{18}O_3$ lassen sich Abweichungen gegenüber den Ergebnissen in der einfachen Reihe feststellen. Dort werden, je nach der Wahl des Kondensationsmittels, zwei isomere, einseitig ineinander umwandelbare Verbindungen erhalten, eine gefärbte und eine ungefärbte. Hier entsteht unter allen Umständen nur die nicht gefärbte Modifikation. Weil sie unter den gewöhnlichen Bedingungen kein Hydrazon und auch kein Oxim zu bilden vermag, andererseits aber leicht eine Acetylverbindung, könnte man geneigt sein, ihr Formel VIII zuzuerteilen, von der das Acetylderivat sich zweifellos herleitet. Ihre Schwerlöslichkeit in Alkalien widerspricht aber dieser Auffassung. Die entsprechende Ketoformel wird die richtige sein; die Indifferenz gegen Ketonreagenzien teilt sie mit Oxindigo und den indigoiden Verbindungen überhaupt.

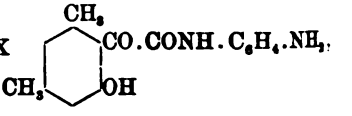
Der Einfluß von Benzolkernsubstituenten auf die Beständigkeit des anellierten Heteroringes macht sich bei einem Vergleich des *Cumarandions* mit dem *Dimethyl-4,6-cumarandion* (VII) in besonders auffälliger Weise geltend. Jenes geht beim Liegen an der Luft unter Wasseraufnahme in die *Oxy-2-benzoylameisensäure* über und läßt sich aus ihr nur schwer zurückerhalten. Dieses ist auch gegen kochendes Wasser ganz beständig, und die ihm entsprechende *Dimethyl-4,6-oxy-2-benzoylameisensäure* kennt man nur in Form ihrer Salze. In freiem Zustande bildet sich aus ihr sofort das Lacton VII. Daher ist es zunächst schwer zu verstehen, weshalb bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf das *Dimethyl-cumarandion* (VII) nicht *Dimethyl-*

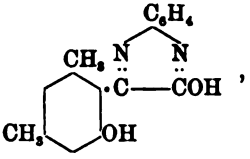
[1]) B. 41, 4284 (1908). [2]) B. 44, 114 (1910).

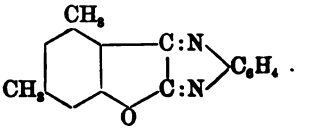
Digitized by Google

cumaro-phenazin (XI), sondern, unter Aufspaltung des Seitenringes, *Oxy-2-[oxy-2'-dimethyl-4',6'-phenyl]-3-chinoxalin* (X) entsteht, das beim Erhitzen Wasser abspaltet und den Ring wieder schließt. In dem so zugänglichen Cumaro-phenazinderivat XI ist der Furanring außerordentlich beständig. Die Umsetzung des Dions mit *o-Phenylendiamin* kann also unmöglich so verlaufen, daß unmittelbar die Chinoxalinbildung eintritt und dann erst die hydrolytische Öffnung des Furanringes erfolgt. Gerade umgekehrt muß es sein. Das o-Diamin spaltet den Ring, und aus dem dabei sich bildenden Säureamid IX entsteht unter Wasseraustritt das Derivat des *Oxy-2-phenyl-3-chinoxalins* (X). Es ist noch kein Abkömmling des Cumarandions bekannt geworden, der sich gegen o-Phenylendiamin anders verhielte als das hier beschriebene Dimethylderivat.[1])

VIII 

IX 

X 

XI 

Eine Bestätigung für die Richtigkeit der eben entwickelten Auffassung des Reaktionsverlaufes zwischen o-Phenylendiamin und Dimethyl-cumarandion liefert das Ergebnis der Einwirkung von Anilin auf das Dion. Sie führt zu dem Analogon von IX, das sich auch aus *Dimethyl-4,6-cumarandion-anil-2* (I) mit kaltem alkoholischem Alkali bildet. Beim Erhitzen oder durch wasserentziehende Mittel wird es nicht in das Anil I zurückverwandelt, sondern unter Abgabe von Anilin, in *Dimethyl-cumarandion*. Dieses entsteht auch primär beim Erhitzen des Säureamids mit Eisessig; hierbei frei werdendes Anilin verwandelt aber in sekundärer Reaktion nicht umgesetztes Säureanilid in das Anil-

[1]) Eine gegenteilige Angabe von M. Guia u. V. de Franciscis (G. 54, 509 [1924]) hat sich bei der Nachprüfung als irrtümlich erwiesen (vgl. die folgende Mitteilung von Fries u. Pusch).

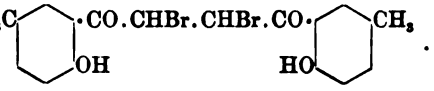
Digitized by Google

anilid, aus dem beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Anilin das cyclische Anil-3 hervorgeht.

Im Anhang sind noch Versuche beschrieben, die der Gewinnung des *Dimethyl-5,5'-oxindigos* galten, der nach der Methode von Fries-Hasselbach nicht erhalten werden konnte.[1])

Durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus *Dibrom-α,β-dioxy-2,2'-dimethyl-5,5'-[succino-diphenon]* (XII) hofften wir zum *Dimethyl-5,5'-oxindigweiß* zu kommen und über dessen Diacetylderivat zur indigoiden Verbindung selbst.

Das nicht bromierte Diketon XII bildet sich bei der Umlagerung des *Bernsteinsäure-di-p-kresylesters* mittels Aluminiumchlorid. Bei der Einführung des Halogens hat man es in der Hand, die Bromierung so zu leiten, daß Substitution entweder im Kern oder in der Seitenkette erfolgt. Der letzte Fall tritt ein, wenn die Einwirkung des Broms bei Gegenwart von Bromwasserstoff vorgenommen wird.[2])

XII 

Unser Ziel haben wir nicht erreicht. Die Einwirkung Bromwasserstoff abspaltender Mittel auf die Verbindung XII führte nicht zu dem gewünschten *Dimethyl-oxindigweiß* sondern zu amorphen, schwer zu behandelnden Reaktionsprodukten.

Versuche.

I. Abkömmlinge des Cumarans und des Di-cumarans-2,2'.

Dimethyl-4,6-cumarandion-[p-dimethylamino-anil]-2.

Eine auf 3° abgekühlte Lösung von 15 g ($^1/_{10}$ Mol) *p-Nitroso-dimethylanilin* in 225 ccm Alkohol wird mit 10 ccm Natronlauge (2 n.) und gleich darauf mit einer heißen Lösung von 16,2 g *Dimethyl-4,6-cumaranon-3*[3]), unter Verwendung eines Rührwerks, versetzt. Die Temperatur steigt hierbei auf etwa 30°. Nach 5 Minuten gibt man 40 ccm Wasser hinzu und läßt das Rührwerk noch $^1/_4$ Stunde in Gang. Der feinkörnige, hellrote Niederschlag wird abgesaugt und so lange mit Alkohol ausgewaschen,

---

[1]) Vgl. Anm. 2.

[2]) Auch beim Acetophenon und anderen Ketonen wird die Bromierung in der aliphatischen Kette durch die Gegenwart von Bromwasserstoff auffällig stark beschleunigt.

[3]) Nach v. Auwers u. Pohl, B. 49, 816 (1916) dargestellt. Wenn wir genau nach dieser Vorschrift verfahren, so erhielten wir nur 25 Proc. Ausbeute. Erhitzten wir aber die Chloracetoverbindung nur 3 Stunden auf 90—100°, so stieg die Ausbeute an Dimethyl-cumaranon auf 50 Proc.

Digitized by Google

bis die Waschflüssigkeit hellrot abläuft. Die Ausbeute ist gut. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Benzol. Hellrote Nadeln vom Schmelzp. 214°. Eisessig löst die Verbindung leicht, Benzol mittelmäßig, Alkohol und Benzin schwer.

0,1581 g Subst.: 0,4258 g CO_2, 0,0871 g H_2O.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C 73,45	H 6,17
	Gef.	„ 73,48	„ 6,16.

Gegen wäßrige Alkalien ist das Anil beständig. Von konz. Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe gelöst; auf Wasserzusatz fällt aber nicht mehr das Anil sondern *Dimethyl-4,6-cumarandion* aus.

Wir haben viele Versuche angestellt, um an das Anil *Dimethyl-4,6-cumaranon-3* anzulagern[1]); Lösungsmittel und andere Bedingungen wurden gewechselt. Erfolg hatten wir dabei aber nicht.

Methyl-5-cumarandion-[p-dimethylaminoanil]-2 wird aus *Methyl-5-cumaranon-3* in der gleichen Weise gewonnen wie die vorige Verbindung. Eigenschaften und Verhalten sind mit dieser fast übereinstimmend. Aus Benzol krystallisiert das Anil in roten, derben Nadeln, die bei 173° schmelzen.

0,1604 g Subst.: 14,6 ccm N (24°, 745 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,00 Gef. N 10,25.

Auch bei diesem Anil scheiterten alle Versuche Cumaranon anzulagern.

Dimethyl-4,6-cumarandion-anil-2 (I).

Dieses Anil wird in guter Ausbeute so gewonnen, daß man zur alkoholischen Lösung von Nitrosobenzol und Dimethyl-4,6-cumaranon-3 Natronlauge fügt. Mengenverhältnis und übrige Bedingungen entsprechen denen des ersten Beispiels. Das Anil scheidet sich krystallinisch aus. Ausbeute 90 Proc. Krystallisiert aus Alkohol in blaßgelben Nadeln. Schmelzp. 162°. In Benzol und in Eisessig leicht löslich, in Alkohol mittelmäßig, in Benzin schwer.

0,1821 g Subst.: 0,5099 g CO_2, 0,0868 g H_2O.

$C_{16}H_{13}O_2N$	Ber.	C 76,46	H 5,21
	Gef.	„ 76,39	„ 5,33.

Behandelt man das Anil in Eisessiglösung mit konz. Salzsäure oder fällt man seine Schwefelsäurelösung mit Wasser, so entsteht das *Dimethyl-4,6-cumarandion*.

---

[1]) Fries u. Hasselbach, B. 44, 124 (1911).

Digitized by Google

In wäßrigen Alkalien löst sich das Anil nicht, von alkoholischen wird es aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, aufgenommen. Aus der Lösung fällt Essigsäure das Säureanilid der *Oxy-2-dimethyl-4,6-benzoylameisensäure.*

Anilido-2-dioxo-3,3'-tetramethyl-4,6,4',6'-[dicumaran-2,2'] (II).

25,1 g des vorher beschriebenen Anils und 16,2 g *Dimethyl-4,6-cumaranon-3* werden in möglichst wenig Toluol gelöst und die Lösung 5 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes aus. Einen weiteren Teil erhält man aus der Mutterlauge durch Zusatz von Benzin. Ausbeute 65 Proc. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol und erhält so gelbliche, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 214°. In Benzol leicht löslich, mittelmäßig in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Lösung.

0,1533 g Subst.: 0,4239 g CO_2, 0,0762 g H_2O.

$C_{36}H_{23}O_4N$	Ber.	C 75,52	H 5,60
	Gef.	„ 75,44	„ 5,48.

In Natronlauge löst sich die Verbindung beim Erwärmen; ist Alkohol zugegen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Lösung ein. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt die unveränderte Verbindung wieder aus.

Wird eine Eisessig-Aufschlämmung der Anilidoverbindung mit konz. Salzsäure versetzt, so entsteht der nachher beschriebene *Tetramethyl-oxindigo.*

Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigo (III).

Diese Verbindung entsteht unmittelbar, wenn man 2,94 g *Dimethyl-4,6-cumarandion-[p-dimethylamino-anil]* und 1,62 g *Dimethyl-4,6-cumaranon* in 15 ccm eines Gemisches von 3 Teilen Essigsäureanhydrid und 1 Teil Eisessig löst und 10 Minuten kocht. Sie scheidet sich beim Erkalten ab. Ausbeute 15 Proc.

Zur Darstellung des *Tetramethyl-oxindigos* geht man von der vorher beschriebenen Anilidoverbindung aus. Sie wird in kalter, konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die braunrote Lösung unter Rühren in Wasser gegossen. Die Spaltung in Anilin und den sich ausscheidenden Oxindigo erfolgt ganz glatt, die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Krystallisiert aus Xylol in langen,

Digitized by Google

feinen gelben Nadeln, die bei 265° sich dunkel färben und bei 280° schmelzen. Vorsichtig erhitzt, sublimiert die Verbindung. In Xylol schwer löslich, sehr schwer in Benzol und Eisessig, kaum in Benzin und Alkohol.

0,1842 g Subst.: 0,5049 g CO_2, 0,0842 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_4$	Ber.	C 74,98	H 5,03
	Gef.	„ 74,78	„ 5,11.

Von kalter verdünnter Natronlauge wird der *Tetramethyloxindigo* kaum angegriffen, auch nicht bei Anwesenheit von Alkohol. Erwärmt man aber, so löst er sich. Die blutrote Lösung bleibt auf Wasserzusatz klar; beim Ansäuern fällt ein rotvioletter, flockiger Niederschlag aus, der auf keine Weise sich in die indigoide Verbindung zurückverwandeln ließ. Er ist amorph und bisher nicht näher untersucht. Auch alle Versuche, aus der bei Gegenwart von Alkohol und Natronlauge mit Hydrosulfit entstehenden, schwach rot gefärbten Lösung den Oxindigo zurück zu gewinnen, waren vergeblich.

Kocht man eine Toluollösung (20 ccm Toluol) von 1 g *Tetramethyloxindigo* und 0,6 g *Anilin* 1 Stunde, setzt dann Benzin hinzu und läßt erkalten, so scheidet sich das durch Addition von Anilin gebildete, oben beschriebene *Anilido-2-dioxo-3,3'-tetramethyl-4,6,4',6'-[dicumaran-2,2'] aus.*

Dioxy-3,3'-tetramethyl-4,6,4',6'-[dicumaran-2,2'] (IV).

[*Tetrametbyl-4,6,4',6'-oxindigweiß*].

1 Teil *Tetramethyl-oxindigo* wird mit 12 Teilen Eisessig und 3 Teilen Zinkstaub zusammen 1 Minute bis zum Kochen der Lösung erhitzt. Dann wird abfiltriert und der Rückstand noch einigemal mit wenig Eisessig ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten wird durch Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt gefällt. Es ließ sich nur aus Eisessig, in dem es aber ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisieren und bildet dann derbe, gelblich gefärbte Krystalle, die bei 210° zu sintern beginnen und bei 217° geschmolzen sind. In Alkohol, Benzol und Äther ist es leicht löslich, schwerer in Benzin, aus dem es sich aber nicht umkrystallisieren läßt. Es verschmiert damit.

0,1584 g Subst.: 0,4291 g CO_2, 0,0814 g H_2O. — 0,1210 g Subst.: 0,3276 g CO_2, 0,0614 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_4$	Ber.	C 74,52	H 5,63
	Gef.	„ 73,90, 73,84	„ 5,75, 5,67.

Digitized by Google

In wäßrigem Alkali ist die Verbindung nicht löslich; sie wird aber von alkoholischer Natronlauge aufgenommen. Die zuerst tiefrote Lösung wird später dunkelbraun. Aus ihr fällt beim Ansäuern ein amorpher, schmutzig aussehender Niederschlag, in dem die unveränderte Verbindung nicht mehr nachzuweisen ist.

O-Diacetylverbindung. 1 Teil Tetramethyloxindigo, 1 Teil wasserfreies Natriumacetat, 12 Teile Essigsäureanhydrid und 2,5 Teile Zinkstaub werden zusammengegeben und das Ganze 1 Minute zum Sieden erhitzt. Dann fügt man 12 Teile Eisessig hinzu, kocht auf und filtriert. Den Rückstand zieht man nochmals mit Eisessig aus. Aus den Filtraten krystallisiert beim Erkalten das Reaktionsprodukt. Zur Reinigung wird es mit Wasser gewaschen und nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Feine, farblose Nadeln. Schmelzp. 235°.

0,1456 g Subst.: 0,3776 g CO_2, 0,0724 g H_2O.

$C_{24}H_{22}O_6$	Ber. C 70,91	H 5,45
	Gef. „ 70,75	„ 5,56.

Versetzt man die heiße Eisessiglösung der Diacetylverbindung mit wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure (2 n.), so wird sie glatt in den *Tetramethyl-oxindigo* zurückverwandelt, der sich sofort in gelben Nadeln ausscheidet.

Es ist uns nicht gelungen, durch Verseifung die freie Dioxyverbindung oder die vorher beschriebene Dioxoverbindung zu erhalten. Mit alkoholischem Alkali geht die Verbindung in Lösung. Diese ist tiefrot gefärbt und gibt beim Ansäuern einen hellroten, nicht krystallisierbaren Niederschlag.

II. Dimethyl-4,6-cumarandion und Derivate.

Dimethyl-4,6-cumarandion (VII).[1])

Dimethyl-4,6-cumarandion-(p-dimethylaminoanil)-2 wird in wenig Eisessig aufgeschlämmt und tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die rote Farbe des Anils einer gelbbraunen Platz gemacht hat. Man läßt noch 5 Minuten stehen und fällt dann das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Die Spaltung gelingt fast ohne Verlust, und das Rohprodukt

[1]) R. Stollé u. E. Kuebel, B. 54, 1217 (1921), haben die Verbindung auf einem anderen Wege gewonnen. Sie fanden den Schmelzpunkt bei 144°.

Digitized by Google

ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. An Stelle des Dimethylamino-anils kann man auch das einfache Anil verwenden.

Das *Dimethyl-cumarandion* ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Benzol mittelmäßig, ziemlich schwer in Benzin. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert es in dunkelgelben Nadeln, die bei 145° schmelzen. Aus der gelbroten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz wieder die unveränderte Verbindung aus.

0,1421 g Subst.: 0,3536 g CO_2, 0,0588 g H_2O.

$C_{10}H_8O_3$	Ber. C 68,18	H 4,58
	Gef. „ 67,89	„ 4,63.

Gegen verdünnte Sodalösung ist das Lacton bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig. Mit Natronlauge (2 n.) geht es langsam in Lösung. Aus den alkalischen Lösungen läßt sich aber beim Ansäuern die freie *Dimethyl-4,6-oxy-2-benzoylameisensäure* nicht gewinnen, sie bildet sofort wieder das Lacton. In Form ihres Dinatriumsalzes kann man sie aus der Lösung in Natronlauge mit Alkohol fällen. Das Salz bildet bronzefarbene, glänzende Blättchen, die sich in Wasser restlos lösen.

$C_{10}H_8O_4Na_2$ Ber. Na 19,32 Gef. Na 19,44.

[Dimethyl-4,6-oxy-2-benzoyl]-ameisensäure-anilid.

Dimethyl-cumarandion und *Anilin* werden in Mengen, die im molaren Verhältnis stehen, in wenig Benzol gelöst und 1 Minute gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Anilid aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt. Nadelförmige, anscheinend monokline, hellgelbe Krystalle, die bei 127° schmelzen. In Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Benzin mäßig löslich.

0,1500 g Subst: 0,3938 g CO_2, 0,0776 g H_2O. — 0,2060 g Subst.: 9,4 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N$	Ber. C 71,35	H 5,61	N 5,20
	Gef. „ 71,44	„ 5,78	„ 5,38.

Die gleiche Verbindung erhält man aus dem *Dimethyl-4,6-cumarandion-anil-2* durch Spaltung mit alkoholischer Natronlauge in der Kälte.

Auf keine Weise ist uns die Rückverwandlung in das Anil gelungen. Beim Behandeln mit etwas Essigsäureanhydrid wird nicht Wasser, sondern Anilin abgespalten, und man erhält das *Dimethyl-cumarandion*. Diese Umwandlung geht auch vor sich, wenn man das fein verteilte Anilid längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Bringt man es rasch zum Schmelzen und hält die gelbrote Schmelze kurze Zeit in Fluß, so tritt eine andere Reaktion ein. Beim Verreiben der wieder erstarrten Schmelze mit Alkohol hinterbleibt eine farblose Verbindung, die einmal aus Alkohol umkrystalli-

Digitized by Google

siert, bei 197° schmilzt, und in der das nachher beschriebene *Anil-anilid* vorliegt.

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn das Anilid kurze Zeit in Eisessiglösung gekocht wird, neben Dimethyl-cumarandion.

Aus der gelbroten Lösung des Anilids in Natronlauge wird es durch Ansäuern mit Essigsäure unverändert wieder abgeschieden.

[Dimethyl-4,6-oxy-2-benzoyl]-ameisensäure-anil-anilid.

Dimethyl-cumarandion oder das vorher beschriebene *Anilid* werden mit überschüssigem Anilin in Eisessiglösung 5 Minuten gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in Drusen ab. Einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol ergibt farblose Nadeln vom Schmelzp. 197°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1588 g Subst.: 0,4452 g CO_2, 0,0862 g H_2O. — 0,2024 g Subst.: 14,2 ccm N (14°, 753 mm).

$C_{22}H_{20}O_3N_2$	Ber. C 76,71	H 5,85	N 8,13
	Gef. „ 76,53	„ 6,07	„ 8,16.

Man erhält die gleiche Verbindung, wenn man das Anil-3 mit Anilin in Eisessiglösung 5 Minuten kocht.

Das Anil-anilid gibt mit Natronlauge eine schwach gelb gefärbte Lösung, aus der es beim Ansäuern wieder ausfällt.

Dimethyl-4,6-cumarandion-anil-3.

Das vorher beschriebene Anil-anilid wird mit wenig Essigsäureanhydrid erhitzt, bis es in Lösung gegangen ist. Bei der Zersetzung der tiefroten Lösung mit Wasser scheidet sich das Anil fast rein ab. Aus Alkohol, in dem es mittlere Löslichkeit zeigt, krystallisiert es in prächtigen, tiefroten Nadeln. Schmelzp. 150°. In Eisessig und Benzol ziemlich leicht, in Benzin schwer löslich.

0,1156 g Subst.: 0,3250 g CO_2, 0,0580 g H_2O. — 0,1538 g Subst.: 7,3 ccm N (14°, 176 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$	Ber. C 76,46	H 5,21	N 5,58
	Gef. „ 76,63	„ 5,61	„ 5,58.

Gegen kaltes wäßriges Alkali ist das Anil beständig. Beim Erwärmen damit und bei Alkoholzusatz tritt Lösung ein. Durch Ansäuern wird aber nicht mehr das Anil abgeschieden, sondern *Dimethyl-cumarandion*. Dieses fällt auch aus der gelben Lösung in konz. Schwefelsäure auf Wasserzusatz aus.

Oxy-2-[oxy-2'-dimethyl-4',6'-phenyl]-3-chinoxalin (X).

Aus dem *Dimethyl-cumarandion* und *o-Phenylendiamin* in der üblichen Weise dargestellt. Krystallisiert aus Eisessig in gelben, feinen Nadeln vom

Digitized by Google

Schmelzp. 260° (von 258° ab sintern). Ist in Natronlauge unverändert löslich.

0,1364 g Subst.: 0,3593 g CO_2, 0,0686 g H_2O. — 0,1346 g Subst.: 12,5 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$	Ber. C 72,16	H 5,30	N 10,52
	Gef. „ 71,86	„ 5,62	„ 10,70.

Dimethyl-4,6-cumarophenazin (XI).

Wird die vorher beschriebene Verbindung im Metallbad erhitzt, so spaltet sie zwischen 280 und 290° (Badtemp.) Wasser ab. Oberhalb 360° destilliert das *Dimethyl-cumarophenaxin* über. Die Reaktion verläuft ganz glatt. Krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 206°. In Benzol und Chloroform leicht löslich, mittelmäßig in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Benzin. Konz. Schwefelsäure gibt eine rote Farbe.

0,1424 g Subst.: 0,4045 g CO_2, 0,0661 g H_2O.

$C_{16}H_{12}ON_2$	Ber. C 77,39	H 4,87
	Gef. „ 77,49	„ 5,19.

Das *Dimethyl-cumarophenaxin* ist gegen Laugen sehr beständig; erst beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge wird es zu der vorher beschriebenen Verbindung aufgespalten. Von 0,1 g waren nach 4 stündigem Kochen mit 5 ccm Alkohol und 3 ccm Natronlauge (2 n.) noch 0,02 g unverändert, nach 1 stündigem Kochen noch mehr als 50 Proc.

III. Abkömmlinge des Di-cumarons-2,3'.

Oxo-3-dihydro-2,3-tetramethyl-4,6,4',6'-dicumaron-2,3' (Ketoform von VIII).

Wir haben uns an die Vorschrift von Fries und Pfaffendorf gehalten, nach der *Cumaranon-3* mittels Natriumäthylat und mittels Bromwasserstoff–Eisessig zur Kondensation gebracht wird.[1]) Während dort zwei isomere Kondensationsprodukte entstehen, erhält man hier nur eine Verbindung. Sie krystallisiert aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, in farblosen, feinen Nadeln, die bei 151° schmelzen. In Eisessig und Benzol mittelmäßig löslich, in Benzin schwer.

0,1614 g Subst.: 0,4633 g CO_2, 0,0868 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_3$	Ber. C 78,39	H 5,93
	Gef. „ 78,31	„ 6,02.

Von Natronlauge wird das Kondensationsprodukt nicht angegriffen. Im Gegensatz zu dem aus der einfachen Reihe bleibt es auch beim 5 stün-

[1]) B. 44, 117 u. 119 (1911).

Digitized by Google

digen Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig auf 100° unverändert. Auch gegenüber Oxydationsmitteln ist das Verhalten ein anderes. Dort läßt sich leicht *Leukooxindirubin* und *Oxindirubin* erhalten; hier führte die Oxydation nur zu amorphen oder verharzten Produkten.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht aus der Oxoverbindung das von der Verbindung VIII sich ableitende *Acetylderivat*, das in seinem Verhalten ganz der früher beschriebenen einfachen Verbindung gleicht. Wird aus Alkohol in farblosen, prismatischen Krystallen erhalten. Schmelzp. 114°.

0,1513 g Subst.: 0,4204 g CO_2, 0,0806 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_4$	Ber. C 75,86	H 5,79
	Gef. „ 75,80	„ 5,96.

Dioxo-3,2'-tetramethyl-4,6,4',6'-[dicumaran-2,3'] (VI).
(Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin)

wird aus *Dimethyl-cumaranon* und *Dimethyl-cumarandion* in der gleichen Weise gewonnen wie Oxindirubin.[1]) Sowohl aus Eisessig als auch aus Xylol und Alkohol krystallisiert die Verbindung in gelben, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich beim Stehen in orangerot gefärbte prismatische Krystalle umwandeln. Diese sintern bei 202° und schmelzen bei 206°, jene bei 205 bzw. 210°. In ihren Eigenschaften und im Verhalten gleicht die Verbindung dem Oxindirubin.

0,2062 g Subst.: 0,5684 g CO_2, 0,0978 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_4$	Ber. C 74,98	H 5,03
	Gef. „ 75,20	„ 5,30.

Aus der violettrot gefärbten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt Wasser die unveränderte Verbindung wieder aus. Die Lösung in alkoholischer Natronlauge ist tief dunkelrot gefärbt; beim Verdünnen und Ansäuern erhält man nicht die ursprüngliche Verbindung, sondern ein dunkelrotes, nichteinheitliches und zur Hauptsache amorphes Produkt, das bisher nicht näher untersucht wurde.

IV. Abkömmlinge des Succino-diphenons.

Bernsteinsäure-di-(p-kresylester) wurde aus *Bernsteinsäure* und *p-Kresol* wie der entsprechende Diphenylester dargestellt.[2]) Krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, die bei 120° schmelzen. Ausbeute 80 Proc. In Benzol und Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol mittelmäßig, in Benzin schwer löslich.

0,1546 g Subst.: 0,4104 g CO_2, 0,0832 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber. C 72,45	H 6,05
	Gef. „ 73,40	„ 6,02.

[1]) B. 43, 218 (1910).

[2]) Rasinsky, J. pr. [2] 26, 63 (1882).

Digitized by Google

Dioxy-2,2'-dimethyl-5,5'-(succino-diphenon).

1 Teil des eben beschriebenen Esters und 20 Teile fein gepulvertes Aluminiumchlorid werden innig vermischt und 4 Stunden auf 130° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit Eis zersetzt und das Ungelöste gründlich mit Wasser ausgewaschen und dann mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei die Dioxyverbindung in Lösung geht. Sie wird durch Ansäuern wieder gefällt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Tierkohlezusatz gereinigt. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. 187°. In Benzin und Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Eisessig mittelmäßig löslich.

0,2556 g Subst.: 0,6767 g CO_2, 0,1397 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber. C 72,45	H 6,05
	Gef. „ 72,21	„ 6,11.

Die Lösung in Natronlauge ist gelb gefärbt, ebenso die in konz. Schwefelsäure. Auch beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali bleibt die Verbindung unverändert.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Farblose Nadeln. Schmelzp. 163°.

0,1322 g Subst.: 0,3352 g CO_2, 0,0678 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_6$	Ber. C 69,09	H 5,75
	Gef. „ 68,99	„ 5,69.

Die Bromierung in der Seitenkette gelang nicht.

Dibrom-derivat. Man fügt zur warmen Lösung von 1 Teil der Dioxyverbindung in 40 Teilen Eisessig die für den Eintritt von 2 Atomen nötige Menge Brom und kühlt dann schnell ab. Das sich ausscheidende *Kernbromierungsprodukt* krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 232°. In Alkohol, Benzol und Eisessig mäßig, in Benzin schwer, in Xylol ziemlich leicht löslich.

0,1000 g Subst.: 0,0820 g AgBr.

$C_{18}H_{16}O_4Br_2$	Ber. Br 35,09	Gef. Br 34,89.

Die Verbindung ist in Natronlauge ohne Veränderung löslich und bleibt auch beim Erwärmen damit unverändert.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat gewonnen. Krystallisiert aus Alkohol in kleinen, derben Krystallen vom Schmelzp. 140°.

0,1990 g Subst.: 0,3540 g CO_2, 0,0626 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_6Br_2$	Ber. C 48,88	H 3,73
	Gef. „ 48,52	„ 3,52.

Digitized by Google

Dioxy-2,2'-dimethyl-5,5'-(dibromsuccinodiphenon) (XII).

Die Bromierung wird wie in dem vorigen Beispiel ausgeführt nur fügt man von dem Brom 5 Teile einer mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessiglösung hinzu. Das Bromierungsprodukt scheidet sich aus und wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Schwachgelbe prismatische Krystalle. Schmelzp. 183°.

In Alkohol ziemlich schwer löslich, mittelmäßig in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin.

0,1500 g Subst.: 0,1250 g AgBr.

$C_{18}H_{16}O_4Br_2$ Ber. Br 35,09 Gef. Br 35,46.

Die Verbindung ist in Natronlauge nicht ohne Veränderung löslich. Kocht man eine alkoholische Suspension mit Natriumacetat, so geht sie mit gelbroter Farbe und unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Lösung. Weder auf diese Weise noch mit Dimethylanilin oder Pyridin ließ sich etwas Krystallisierbares erhalten.

Diacetylverbinduug. Mit Anhydrid und Schwefelsäure gewonnen. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 187°.

0,1520 g Subst.: 0,2714 g CO_2, 0,0540 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_6Br_2$ Ber. C 48,88 H 3,73
Gef. „ 48,70 „ 3,99.

Dibrombernsteinsäure-di-p-kresylester.

1 Teil *Dibrombernsteinsäure* und 2 Teile *p-Kresol* schmilzt man zusammen und fügt dann allmählich 2 Teile Phosphoroxychlorid hinzu. Bei 105° tritt heftiges Schäumen und Chlorwasserstoffentwicklung ein. Man hält bei dieser Temperatur bis die Masse dickflüssig wird und läßt erkalten. Zieht man nun mit verdünnter Natronlauge aus, so bleibt der Ester krystallin zurück. Er krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln. Schmelzp. 167°. In Alkohol und Eisessig mäßig löslich, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Benzin. Ausbeute 25 Proc.

0,1431 g Subst.: 0,1178 g AgBr.

$C_{18}H_{16}O_4Br_2$ Ber. Br 35,09 Gef. Br 35,03.

Bei allen Versuchen, aus Ester mit Aluminiumchlorid zum Diketon umzulagern, erhielten wir harzartige Reaktionsprodukte.

Bernsteinsäure-di-(symm. Xylenyl-ester).

Darstellung aus Bernsteinsäure und symm. Xylenol wie der Diphenylester.[1]) Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet er farblose Nadeln und schmilzt bei 77°. Löslichkeiten wie beim Kresylester.

[1]) Rasinsky, a. a. O.

Digitized by Google

0,1812 g Subst.: 0,4879 g CO_2, 0,1106 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_4$	Ber. C 73,58	H 6,79
	Gef. „ 73,46	„ 6,83.

Dioxy-2,2'-tetramethyl-4,6,4',6'-(succino-diphenon).

Aus dem vorher beschriebenen Ester durch Umlagerung mit Aluminiumchlorid. Ansatz und Verarbeitung wie bei der Umlagerung des Kresolesters. Das Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Farblose Blättchen. Schmelzp. 141°. Löslichkeiten wie bei dem Kresolderivat.

0,1618 g Subst.: 0,4355 g CO_2, 0,0984 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_4$	Ber. C 73,58	H 6,79
	Gef. „ 73,43	„ 6,80.

Über Dibenzo-4,5,4',5'- und Dibenzo-6,7,6',7'-oxindigo;

von *K. Fries* und *E. Pusch.*

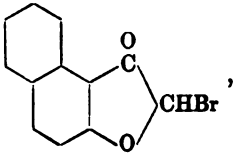
Fries und Frellstedt haben sich bereits mit Versuchen zur Synthese des *Dibenzo-4,5,4',5',-oxindigos* (III) befaßt.[1]) Es war ihnen aber kein Erfolg beschieden, weil das für den Aufbau der indigoiden Verbindung benötigte Anlagerungsprodukt des *Benzo-4,5-cumaranons-3* an *Benzo-4,5-cumarandion-[p-dimethylamino-anil]-2* sich nicht erhalten ließ. Wir haben diese Versuche fortgeführt, wobei es uns zu statten kam, daß wir für die Darstellung des *Benzo-4,5-cumaranons* inzwischen eine Methode gefunden hatten, die wesentlich ergiebiger ist als die früher benutzte. Aber auch uns wollte die angeführte Anlagerungsreaktion nicht glücken, trotzdem wir sie unter den verschiedenartigsten Bedingungen versuchten. Die Verwendung des einfachen *Benzo-4,5-cumarandion-anils-2* an Stelle der Dimethylaminoverbindung änderte in diesem Falle[2]) nichts an unseren früheren Befunden.

Auf einem anderen Wege kamen wir aber zum Ziel. Nach R. Stoermer und K. Brachmann[3]) bildet sich *Oxindigo* aus dem Kaliumsalz des *aci-Nitro-1-cumaranons-3* beim Kochen in wäßriger Lösung. Diese Acinitroderivate von Cumaranonen lassen sich nun, wie Herr Gille im hiesigen Institut fand, in einfacherer Weise gewinnen, als es früher geschah, nämlich

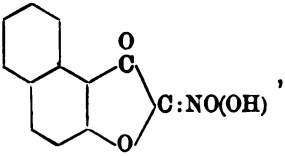
[1]) B. 54, 715 (1921).
[2]) Vgl. die vorangehende Mitteilung.
[3]) B. 44, 311 (1911).

Digitized by Google

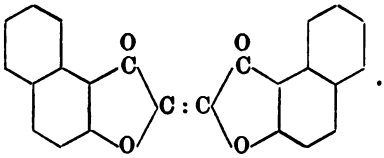
unmittelbar aus den in 2-Stellung halogenierten Cumaranonen durch Umsetzung mit Alkalinitriten. So gelingt es manchmal, Cumaranone, die nach der Methode von Fries und Hasselbach nicht in die entsprechenden Oxindigoverbindungen überführbar sind, auf die von Stoermer und Brachmann angegebene Art in diese zu verwandeln. Ausgehend vom *Benzo-4,5-cumaranon* haben wir z. B. auf dem Wege über die Monobromverbindung I und das *Acinitro-2-benzo-4,5-cumaranon-3* (II), den gesuchten *Dibenzo-4,5,4',5'-oxindigo* (III) gewonnen.

I 

,

II 

,

III 

.

In bezug auf seine Alkalibeständigkeit gleicht er dem vorher beschriebenen *Tetramethyl-oxindigo* und übertrifft demnach erheblich den einfachen *Oxindigo*. Immerhin verläuft die spaltende Wirkung starker Laugen auf den feinverteilten oder gelösten Stoff so rasch, daß eine Verküpung mit Hyposulfit und Alkali nicht möglich ist.

Die im *Oxindigo* durch Anellierung der Benzolkerne über der 4,5-Stellung bewirkte erhöhte Beständigkeit der heterocyclischen Seitenringe findet sich auch bei anderen Derivaten des *Benzo-4,5-cumarans* wieder, manchmal in überraschend großem Maße. So wurde schon in der Einleitung hervorgehoben, ein wieviel beständigeres Lacton in dem *Benzo-4,5-cumarandion* vorliegt im Vergleich zum *Cumarandion* selbst. Und dennoch setzt es sich mit primären Aminen in der gleichen Weise um wie dieses. Der sonst so beständige Lactonring wird geöffnet, und es bilden sich Derivate der im freien Zustande nicht beständigen [*Oxy-2-naphthoyl*]-*1-ameisensäure*, mit *Anilin* das Anilid, mit *o-Phenylendiamin* das Chinoxalin.[1])

[1]) Vgl. hierzu die entsprechenden Reaktionen in der vorangehenden Mitteilung.

Digitized by Google

Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu denen von Giua und de Franciscis.[1]) Nach ihnen soll die Einwirkung von Anilin auf *Benzo-4,5-cumarandion* zu dem Anil und die von o-Phenylendiamin zu dem Cumarophenazinderivat führen. Sie haben sich aber geirrt, denn bei einer Nachprüfung ihrer Versuche, die in der Anordnung von den unseren etwas abweichen, erhielten wir wieder die offenen Verbindungen. *Benzo-4,5-cumarandion-anil-2* entsteht aus *Benzo-4,5-cumaranon-3* und Nitrosobenzol und *Benzo-4,5-cumarophenazin* durch Destillation des offenen Chinoxalinderivates. Beide Verbindungen haben ganz andere Eigenschaften als die ihnen von Giua und de Franciscis zugeschriebenen.

Bemerkenswert ist wieder die große Beständigkeit des Dihydrofuranringes in dem geschlossenen Chinoxalin, wenn sie auch etwas hinter der zurückbleibt, die beim analogen *Dimethyl-Derivat* gefunden wurde. Wir haben äquimolekulare Mengen dieser Verbindung, des einfachen Cumarophenazins und des Benzo-4,5-derivates mit der gleichen Mischung von Alkohol und Natronlauge erhitzt und gefunden, daß *Cumarophenazin* bereits nach 5 Minuten vollständig in *Oxy-2-[oxy-2'-phenyl]-3-chinoxalin* umgewandelt war. Von dem Dimethylderivat hingegen waren nach 4 Stunden noch 50 Proc. und von der Benzo-4,5-verbindung 25 Proc. unverändert.

In ähnlich drastischer Weise machen sich die gleichen Einflüsse bei der umgekehrten Reaktion, der Bildung von *Cumarophenazinen* aus offenen Chinoxalinderivaten bemerkbar. *Dimethyl-4,6-* und *Benzo-4,5-cumarophenazin* entstehen weit leichter als die einfache Verbindung.[2]) *Benzo-6,7-cumarophenazin* aber ließ sich aus *Oxy-2-[oxy-1'-naphthoyl-2']-3-chinoxalin* auf die gleiche Weise wie die anderen bisher überhaupt nicht erhalten.

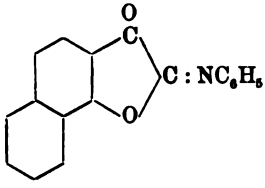
Mit diesem Befunde steht das Verhalten des *Benzo-6,7-[cumarandion-anils-2]* (IV) gegen hydrolytisch spaltende Mittel im besten Einklang. Man erhält nicht *Benzo-6,7-cumarandion* — was man auf Grund der bei dem Benzo-4,5-derivat gemachten Erfahrung hätte erwarten können —, sondern die *[Oxy-1-naphthoyl]-2-ameisensäure* (V). Diese hat sich auf keine Weise in

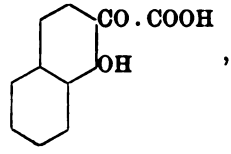
[1]) G. **54**, 509 (1924).

[2]) Im Gegensatz zu L. Marchlewski und J. Sosnowski (B. **34**, 1108, 2294 [1901]) fanden wir, daß *Oxy-2-[oxy-2'-phenyl]-3-chinoxalin* unmittelbar in *Cumarophenazin* umwandelbar ist, der umständliche Weg über das Ba-Salz seiner Sulfosäure erübrigt sich. Man erhitzt die Oxyverbindung rasch mit freier Flamme. Zunächst wird Wasser abgespalten und dann destilliert das *Cumarophenazin* neben unveränderter Verbindung über. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 174° (M. u. S. 173,5°).

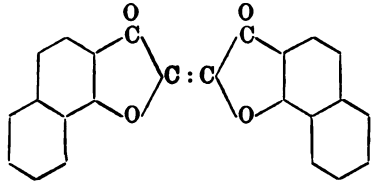
Digitized by Google

das ihr entsprechende Lacton verwandeln lassen.[1]) Bei allen anderen bisher dargestellten Derivaten der *Oxy-2-benzoylameisensäure* war das möglich, und gerade bei der isomeren [*Oxy-2-naphthoyl*]-*1-ameisensäure* erfolgte die Lactonbildung so leicht, daß es ausgeschlossen erscheint, die freie Oxysäure zu gewinnen; nur in Form der Salze läßt sie sich festhalten.

IV  ,

V  ,

Die Anellierung eines Benzolkernes über der 6,7-Stellung im *Cumaran* bringt hiernach, in bezug auf die Festigkeit des heterocyclischen Seitenringes, die entgegengesetzte Wirkung hervor, wie die Anellierung über der 4,5-Stellung. Dementsprechend wird der *Dibenzo-6,7,6',7'-oxindigo* (VI), der sich, im Gegensatz zur oben beschriebenen isomeren Verbindung, nach der Methode von Fries-Hasselbach aus dem *Anil* (IV) und *Benzo-6,7-cumaranon-3* darstellen läßt, von Alkalien noch leichter angegriffen als der Oxindigo selbst.

VI  .

Es ist bemerkenswert, daß sämtliche gefärbten Derivate des *Benzo-6,7-cumarans* eine wesentlich tiefere Farbe besitzen als die isomeren Benzo-4,5-verbindungen.

---

[1]) Die Angaben von Giua und de Franciscis (a. a. O.), nach denen sie aus α-Naphthol und Oxalylchlorid das *Benzo-6,7-cumarandion* in unreinem Zustande erhalten haben wollen, sind, wie Herr Dr. Saftien bei der Nachprüfung fand, irrig. Es entsteht vielmehr in schlechter Ausbeute die Oxysäure (V). Die als *Benzo-6,7-cumarophenaxin* beschriebene Verbindung erwies sich als das im experimentellen Teil beschriebene *Oxy-2-*[*oxy-1'-naphthyl-2'*]*-3-chinoxalin.*

Digitized by Google

Versuche.

I. Abkömmlinge des Benzo-4,5-cumaranons-3.

Benzo-4,5-cumaranon-3.

Diese Verbindung ist von Fries und Frellstedt[1]), ausgehend vom β-Naphthol-chloracetat, gewonnen worden. In wesentlich besserer Ausbeute erhält man sie, wenn man die von Störmer und Atenstädt[2]) zur Darstellung von Cumaranonen verwandte Methode benutzt.

1 Teil trockene, reine und gepulverte Naphthoxyessigsäure (Schmelzp. 152°) wird in 10 Teilen reinem, trockenem Benzol verteilt, unter stetem Schütteln in kleinen Mengen $1^1/_2$ Teile Phosphorpentachlorid hinzugefügt und dann auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Nach dem Erkalten wird die Säurechloridlösung unter Eiswasserkühlung und Schütteln nach und nach mit $1^1/_2$ Teilen gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und dann wieder zum Sieden erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde nun auf 30 Teile zerkleinertes Eis gegossen und nach einiger Zeit die das Cumaranon enthaltende Benzollösung von der wäßrigen Schicht abgetrennt. Man wäscht sie so oft mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagiert, fügt etwas Wasser hinzu und treibt das Benzol mit Wasserdampf ab. Den zurückbleibenden Ölkuchen zieht man mehrere Male mit siedendem 50-proc. Alkohol aus und krystallisiert das sich beim Erkalten ausscheidende Naphthocumaranon nochmals aus Benzin um. Es schmilzt dann bei 133° und hat auch sonst die früher angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 40 Proc.

Benzo-4,5-cumarandion-anil-2.

Gleiche Teile Benzo-4,5-cumaranon-3 und Nitrosobenzol löst man in 20 Teilen Alkohol, kühlt auf gewöhnliche Temperatur ab und gibt unter Kühlung und Rühren 1 Teil Natronlauge (2 n.) hinzu. Die Lösung färbt sich rot und das Reaktionsprodukt beginnt sich auszuscheiden. Man fügt nach und nach Wasser hinzu, solange noch eine krystallinische Abscheidung erfolgt. Das Rohprodukt reinigt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Goldgelbe, schmale, prismatische Krystalle. Schmelzp. 186°. In Eisessig und Benzol leicht löslich, mittelmäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1210 g Subst.: 5,6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,16 Gef. N 5,36.

---

[1]) B. **54**, 717 (1921). [2]) B. **35**, 3560 (1902).

Digitized by Google

Gegen verdünnte wäßrige Alkalien ist das Anil beständig. Aus der blutroten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz das Benzo-4,5-cumarandion aus.

Giua und de Franciscis[1]) wollen die hier beschriebene Verbindung aus *Benzo-4,5-cumarandion* und Anilin erhalten haben. Es ist ihnen aber ein Irrtum unterlaufen. Sie haben die im folgenden beschriebene Verbindung in Händen gehabt.

[Oxy-2-naphthoyl]-1-ameisensäure-anilid.

Benzo-4,5-cumarandion und *Anilin*, im molekularen Verhältnis angewandt, werden in Benzollösung 5 Minuten gekocht. Bei längerem Stehenlassen der erkalteten Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Krystallisiert aus Benzin in hellgelben, nadelförmigen, anscheinend monoklinen Krystallen. Schmelzp. 124° (G. und de F. 126°). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mittelmäßig in Benzol, ziemlich schwer in Benzin.

0,1173 g Subst.: 0,3188 g CO_2, 0,0481 g H_2O.

$C_{18}H_{13}NO_3$ Ber. C 74,20 H 4,50
Gef. „ 74,14 „ 4,59.

In verdünnter Natronlauge ist das Anilid unverändert löslich.

Brom-2-benzo-4,5-cumaranon-3 (I).

Die Lösung von 1 Teil *Benzo-4,5-cumaranon-3* in 20 Teilen Eisessig wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Teilen einer gesättigten HBr-Eisessiglösung und dann mit soviel Brom versetzt, wie zum Eintritt eines Halogenatoms nötig ist. Das Bromierungsprodukt scheidet sich bei längerem Stehen fast vollständig aus. Es läßt sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reinigen. Schwach gelbliche Blättchen. Schmelzpunkt 150°. In Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich, in Benzin mäßig. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure grüngelb.

0,1510 g Subst.: 0,1076 g AgBr.

$C_{13}H_7O_3Br$ Ber. Br 30,41 Gef. Br 30,38.

Mit Aldehyden tritt die Verbindung nicht in Reaktion, woraus die 2-Stellung des Broms folgt. Gegen verdünnte Natronlauge ist sie beständig. Von alkoholischem Alkali wird sie beim Erwärmen unter Rotfärbung zersetzt.

aci-Nitro-2-benzo-4,5-cumaranon-3 (II).

Das Natriumsalz dieser Verbindung entsteht, wenn 1 Teil der vorher beschriebenen Bromverbindung in siedendem Alkohol

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

gelöst und dann mit einer Lösung von 1 Tl. Natriumnitrit in 2 Teilen Wasser versetzt und aufgekocht wird. Den beim Erkalten sich bildenden Krystallbrei saugt man ab und reinigt das Natriumsalz durch Umkrystallisieren aus Wasser, dem man, zur Vermeidung von Hydrolyse, etwas Natronlauge zusetzt. Es krystallisiert in zu Büscheln vereinigten gelblichen Nadeln, die gegen 220° Zersetzung erleiden.

0,1411 g Subst.: 0,0393 g Na_2SO_4.

$C_{12}H_6O_4NNa$ Ber. Na 9,16 Gef. Na 9,02.

Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Verbindung braunrot. Die freie Säure zersetzt sich unter Entwicklung nitroser Gase.

Di-benzo-4,5,4',5'-oxindigo (III).

Eine Aufschlämmung von 1 Teil des vorher beschriebenen Natriumsalzes der aci-Nitroverbindung in 20 Teilen Wasser wird 10 Minuten gekocht. Während des Kochens versetzt man nach und nach mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Das aus der kochenden Flüssigkeit abfiltrierte Reaktionsprodukt wird dreimal mit wenig Alkohol ausgekocht und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Schöne, intensiv orangegelbe Blättchen, die bei 310° schmelzen, sich aber schon 20° vorher dunkler färben und sintern. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, bis auf Nitrobenzol, schwer löslich.

0,1010 g Subst.: 0,2918 g CO_2, 0,0321 g H_2O.

$C_{24}H_{12}O_4$ Ber. C 79,11 H 3,32

Gef. „ 78,80 „ 3,58.

Gegen wäßrige Alkalien ist die Verbindung beständig, von alkoholischen wird sie beim Erwärmen angegriffen, wobei die Flüssigkeit eine tief violette Färbung annimmt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett gefärbt.

Behandelt man den in Alkohol aufgeschlämmten Dibenzooxindigo mit Natronlauge und Natriumhyposulfit, so löst er sich auf. Die Lösung hat aber nicht das Verhalten einer Küpe. Weder mit Luftsauerstoff noch mit Ferricyankalium wird der Ausgangsstoff zurückgewonnen.

[*Oxy-2'-naphthyl-1'*]-*3-chinoxalin.*

Eine Lösung von 2,6 g *Brom-2-benzo-4,5-cumaranon-3* in Alkohol wird nach Zugabe von 2,1 g o-Phenylendiamin kurze Zeit gekocht und

Digitized by Google

dann mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Das sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird abfiltriert, zuerst aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzin umkrystallisiert. Orangerote, lanzettenförmige Krystalle vom Schmelzp. 142°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Benzin.

0,1196 g Subst.: 0,3472 g CO_2, 0,0504 g H_2O. — 0,1680 g Subst.: 14,4 ccm N (15°, 771 mm).

$C_{18}H_{12}N_2O$	Ber. C 79,38	H 4,44	N 10,29
	Gef. „ 79,13	„ 4,68	„ 10,55.

Daß wirklich eine Ringöffnung eingetreten und eine freie Oxygruppe vorhanden ist, folgt einmal daraus, daß die Verbindung ohne Veränderung in Natronlauge löslich ist und dann aus der Bildung von Monoacylderivaten. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

Benzoylverbindung. Nach Schotten-Baumann gewonnen. Aus Alkohol silberglänzende Nadeln, Schmelzp. 156°.

0,1524 g Subst.: 10,34 ccm N (16° 725 mm).

$C_{25}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 7,44 Gef. N 7,64.

[*Oxy-2'-naphthyl-1'*]-*3-oxy-2-chinoxalin.*

1 Teil *Benzo-4,5-cumarandion*[1]) wird in 10 Teilen Eisessig gelöst und zur kochenden Lösung 1 Teil o-Phenylendiamin gegeben. Alsbald beginnt die Ausscheidung des Chinoxalinderivates. Es wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp. 287°. In Alkohol und Eisessig mittlere Löslichkeit; in Benzol ziemlich schwer, in Benzin schwer löslich.

0,1558 g Subst.: 0,4279 g CO_2, 0,0609 g H_2O. — 0,1844 g Subst.: 14,7 ccm N (10°, 771 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$	Ber. C 74,98	H 4,20	N 9,73
	Gef. „ 74,92	„ 4,37	„ 9,76.

Die Verbindung wird von Natronlauge gelöst und beim Ansäuern unverändert zurückerhalten. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau gefärbt und wird auf Wasserzusatz rot. Versuche, mit Wasser entziehenden Mitteln den Ringschluß zum *Benzo-4,5-cumaro-phenazin* zu erzwingen, hatten keinen Erfolg. Durch Erhitzen im Hochvakuum kommt man aber zum Ziel.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gewonnen. Aus Alkohol goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 227°.

0,1542 g Subst.: 10,50 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{22}H_{16}O_4N_2$ Ber. N 7,52 Gef. N 7,62.

---

[1]) B. 54, 719 (1921); G. 54, 509 (1924).

Digitized by Google

Benzo-4,5-cumarophenazin (VII).

Diese Verbindung wollen Giua und de Franciscis[1]) bereits in Händen gehabt haben. Ihre Beschreibung trifft aber auf die vorher beschriebene offene Verbindung zu. Sie stützen ihre Annahme auf eine Stickstoffbestimmung, die aber ebensogut auf die offene wie auf die geschlossene Verbindung paßt. Eine sichere Entscheidung gestattet nur die Kohlenstoffbestimmung.

Das wahre *Benzo-cumarophenazin* erhält man aus dem vorher beschriebenen Chinoxalinderivat, wenn man es im Vakuum erhitzt. Bei einem Vakuum von 1 mm beginnt bei 300° das Cumarophenazin überzugehen. Man verwendet mit Vorteil einen Wurstkolben. Ausbeute fast quantitativ. Krystallisiert aus Eisessig in ganz schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmelzp. 218°. Läßt sich auch gut aus Benzin oder Alkohol umkrystallisieren; ist in Benzol leicht löslich.

0.1099 g Subst.: 0,3214 g CO_2, 0,0398 g H_2O. — 0,1533 g Subst.: 0,4493 g CO_2, 0,0528 g H_2O.

$C_{15}H_{10}ON_2$	Ber. C 79,98		H 3,73
	Gef. „ 79,79, 79,96		„ 4,05, 3,85.

Gegen Natronlauge ist die Verbindung sehr beständig (s. S. 274).

Mit konz. Schwefelsäure tritt Blaufärbung ein. Während die Lösungen in Alkohol und in Benzol farblos sind und starke Blaufluorescenz zeigen, ist die Eisessiglösung gelb und fluoresciert nicht.

Dibrom-2,2-benzo-4,5-cumaranon-3.

Man verfährt wie bei der Darstellung der Monobromverbindung, nur fügt man die doppelte Menge Brom hinzu und erwärmt schwach, bis alles Halogen aufgebraucht ist. Nach 24 stündigem Stehen saugt man das ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Gelblich gefärbte Nadeln. Schmelzp. 178°. In Benzol leicht löslich, mittelmäßig in Eisessig und Benzin, ziemlich schwer in Alkohol.

0,1132 g Subst. 0,1237 g AgBr.

$C_{15}H_6O_2Br_2$	Ber. Br 46,77	Gef. Br 46,50.

Im Gegensatz zur Monobromverbindung reagiert das Dibromderivat weder mit Natriumnitrit noch mit o-Phenylendiamin.

Dibenzo-4,5,4',5'-oxo-3-[dicumaran-2,3'].

Wird eine Eisessiglösung des *Benzo-4,5-cumaranons-3* unter Wasserkühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und 1 Tag im

[1]) G. 54, 509 (1924), (siehe auch den allgemeinen Teil); C. 1924, II, 2032.

Digitized by Google

verschlossenen Gefäß stehen gelassen, so scheidet sich aus der tief rot gefärbten Lösung eine Chlorwasserstoffverbindung des oben genannten Kondensationsproduktes aus. Sie wird abgesaugt, mit einer Natriumacetatlösung und mit Wasser gewaschen, und die freie Verbindung aus Eisessig umkrystallisiert. Schwachgelbe, glänzende Schuppen. Schmelzp. 211°. In Eisessig und Benzol ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Benzin schwer.

0,0702 g Subst.: 0,2110 g CO_2, 0,0265 g H_2O.

$C_{24}H_{14}O_3$	Ber. C 82,22	H 4,03
	Gef. „ 81,97	„ 4,20.

Gegen Natronlauge ist die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett gefärbt.

Benzo-4,5-[cumaron-2-indol-3'-indigo]

wird aus Isatin und *Benzo-4,5-cumaranon-3* in der gleichen Weise wie früher beschriebene ähnliche Verbindungen[1]) dargestellt. Krystallisiert aus Nitrobenzol in dunkelroten verfilzten Nadeln, die unscharf bei 340° schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, bis auf Nitrobenzol, schwer löslich.

0,1500 g Subst.: 5,8 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{30}H_{11}O_2N$ Ber. N 4,47 Gef. N 4,57.

Die Verbindung ist nicht unzersetzt verküpbar. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

II. Abkömmlinge des Benzo-6,7-cumaranons-3.

Das für unsere Versuche nötige *Benzo-6,7-cumaranon-3* stellten wir uns nach einer Vorschrift von Paul Lanz[2]) aus *Naphthoxy-1-essigsäure-chlorid* und Aluminiumchlorid dar. Die dort angegebene Ausbeute (45 bis 50 Proc.) konnten wir aber bei keinem der vielen von uns angestellten Versuche beobachten; im besten Falle betrug sie 20 Proc. Nach Lanz wird das rohe Kondensationsprodukt unmittelbar durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Wir fanden es vorteilhaft, den beim Verdunsten des Benzols verbleibenden Rückstand zunächst mit einem Gemisch von 5 Teilen Eisessig und 1 Teil konz. Salzsäure auszuziehen und das mit Wasser wieder gefällte und gut ausgewaschene Produkt mit Wasserdampf überzutreiben. Wir fanden in Übereinstimmung mit P. Lanz den Schmelzp. 116°.[3])

Es wurde noch versucht, die Ausbeute aus *Benzo-6,7-cumaranon-3* dadurch zu erhöhen, daß reines *Naphthoxy-1-essigsäure-chlorid* oder *Bromid*

[1]) B. 41, 4294 (1908). [2]) Dissertation, Bern 1921.
[3]) G. Ullmann, B. 30, 1466 (1897) gibt den Schmelzp. 91° an.

Digitized by Google

mit Aluminiumchlorid umgesetzt wurde. Der Erfolg lohnte aber nicht die Mühe.

(Naphthoxy-1)-essigsäurebromid.

Eine Aufschlämmung von 1 Teil *Naphthoxy-1-essigsäure* in wenig Benzol wird mit 2 Teilen Phosphor-pentabromid versetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört. Benzol und Phosphorbromid werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 150°.

0,1252 g Subst.: 0,0884 g AgBr.

$C_{12}H_9O_2Br$ Ber. Br 30,15 Gef. Br 30,12.

Benzo-6,7-cumarandion-anil-2 (IV)

wird aus *Benzo-6-7-cumaranon-3* und Nitrosobenzol in der gleichen Weise gewonnen, wie die oben beschriebene isomere Verbindung. Krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Blättchen. Schmelzpunkt 169°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, mittelmäßig in Alkohol und Benzin. Wird von Natronlauge auf Zusatz von etwas Alkohol leicht gelöst. Beim Ansäuern fällt die unveränderte Verbindung wieder aus.

0,1210 g Subst.: 5,4 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N$ Ber. N 5,16 Gef. N 5,21.

[Oxy-1-naphthoyl]-2-ameisensäure (V).

Das vorher beschriebene Anil wird in 3 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst und die braunrote Lösung nach und nach mit Wasser versetzt. Die oben genannte Säure scheidet sich aus. Sie wird zur Reinigung aus Benzin umkrystallisiert. Gelbe, anscheinend monokline Krystalle. Schmelzp. 151° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, mittelmäßig in Benzol, ziemlich schwer in Wasser und Benzin. Mit Natriumbicarbonat und Wasser tritt leicht Lösung ein.

0,1423 g Subst.: 0,3464 g CO_2, 0,0489 g H_2O.

$C_{12}H_8O_4$ Ber. C 66,65 H 3,73
Gef. „ 66,39 „ 3,82.

Wir haben die Säure weder durch Phosphorpentoxyd noch durch Erhitzen im Vakuum in das zugehörige *Benzo-6,7-cumarandion* überführen können.[1])

[1]) Vgl. hierzu S. 276, Anm. 2.

Digitized by Google

Oxy-2-[oxy-1'-naphthyl-2']-3-chinoxalin

bildet sich aus *[Oxy-1-naphthoyl]-2-ameisensäure* und o-Phenylendiamin beim kurzen Erhitzen ihrer Eisessiglösung. Ziegelrote Nadeln. Schmelzp. 312°. Schwer löslich in Benzin, mittelmäßig in Eisessig, Alkohol und Benzol.

0,1619 g Subst.: 0,4454 g CO_2, 0,0650 g H_2O. — 0,1510 g Subst.: 12,4 ccm N (12°, 760 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$	Ber. C 74,98	H 4,20	N 9,73
	Gef. „ 75,05	„ 4,49	„ 9,82.

Die Verbindung löst sich in Natronlauge. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettbraun und wird nach Wasserzusatz rot.

Dioxo-3,3'-anilido-2-dibenzo-6,7-6',7'-[dicumaran-2,2']

Eine Lösung von 1,84 g *Benzo-6,7-cumaranan-3* und 2,73 g *Benzo-6,7-cumarandion-anil-2* in 30 ccm Benzol wird 15 Stunden im Sieden gehalten. Nach 1 tägigem Stehen im Eisschrank scheidet sich aus der roten Lösung ein Krystallbrei aus, den man absaugt und aus Benzol–Benzin umkrystallisiert. Orangegelbe, derbe Nadeln, oft zu Büscheln vereinigt. Schmelzp. 173°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Benzin. Ausbeute 1,5 g.

0,1174 g Subst.: 9,2 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{30}H_{19}O_4N$	Ber. N 3,06	Gef. N 3,16.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung nur langsam auf, rasch dagegen, wenn man einige Tropfen Alkohol hinzufügt.

Dibenzo-6,7,6',7'-oxindigo (VI).

Eine Eisessiglösung der Anilidoverbindung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, worauf alsbald die Ausscheidung des Dibenzooxindigos beginnt. Ausbeute fast quantitativ. Wird aus Nitrobenzol in schönen, ziegelroten, prismatischen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt 347°, vorher Dunkelfärbung und Sintern. Sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen.

0,1120 g Subst.: 0,3241 g CO_2, 0,0372 g H_2O.

$C_{24}H_{12}O_4$	Ber. C 79,11	H 3,32
	Gef. „ 78,92	„ 3,69.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure, ohne verändert zu werden; die Lösung ist rotviolett. Gegen verdünnte

Digitized by Google

Natronlauge ist sie beständig. Erwärmt man dagegen mit Alkohol und Natronlauge, so geht sie in Lösung, und aus dieser fällen Säuren ein amorphes, gelbes Reaktionsprodukt, das wir nicht mehr in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandeln konnten. Auch aus der mit Natronlauge und Natriumhyposulfit bei Gegenwart von etwas Alkohol leicht entstehenden Lösung ließ sich der Dibenzo-oxindigo durch Oxydationsmittel nicht wiedergewinnen.

Brom-5-benzo-6,7-(cumarandiol-anil-2)

wird in der gleichen Weise wie die bromfreie Verbindung aus *Brom-5-benzo-6,7-cumaranon-3*[1]) und Nitrosobenzol gewonnen. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 204° schmelzen. In Alkohol ziemlich schwer löslich, schwer in Benzin, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig.

0,1429 g Subst.: 0,0779 g AgBr.

$C_{17}H_{16}O_2NBr$ Ber. Br 23,08 Gef. Br 23,20.

Wird von Natronlauge bei Gegenwart von etwas Alkohol leicht gelöst. Aus der braunroten Lösung in kons. Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz die schon von Fries und Frellstedt[2]) beschriebene [*Oxy-1-brom-4-naphthoyl*]-*2-ameisensäure* aus.

Im Gegensatz zu den Erfahrungen, die wir mit dem bromfreien Anil gemacht haben, ist es nicht gelungen, an das gebromte Anil *Brom-benzocumaranon* anzulagern.

Tribrom-2,2,5-benzo-6,7-cumaranon-3

wird aus *Brom-5-benzo-6,7-cumaranon-2* in derselben Weise dargestellt wie das oben beschriebene *Dibrom-2,2-benzo-4,5-cumaranon-3*. Krystallisiert aus Eisessig in gelblichen Nadeln. Schmelzp. 217°. In Alkohol und Eisessig mäßig löslich, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Benzin.

0,1844 g Subst.: 0,2462 g AgBr.

$C_{12}H_5O_2Br_3$ Ber. Br 56,96 Gef. Br 56,81.

Die Verbindung tritt mit o-Phenylendiamin nicht in Reaktion, jedenfalls nicht leicht.

Indigoide und andere Verbindungen aus Methoxy-6-cumaranon-3;

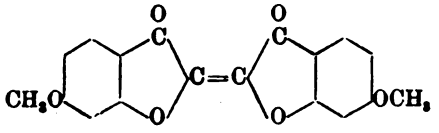
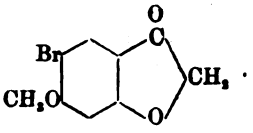
von *K. Fries* und *K. Saftien.*

Dimethoxy-6,6'-oxindigo (I) läßt sich nach der Fries-Hasselbachschen Methode, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, gewinnen. Die Vereinigung von *Methoxy-6-cumaranon-3* mit *Methoxy-6-cumarandion-*[*p-dimethylamino-anil*]*-2* in der mehrfach

[1]) Fries u. Frellstedt, Ber. 54, 720 (1921). [2]) A. a. O.

Digitized by Google

erwähnten Weise tritt sehr schwer ein; erst beim Zusammenschmelzen der Komponenten macht sie sich, neben anderen Reaktionen, bemerkbar. Der in manchen Fällen sich bewährende Ersatz des p-Dimethylamino-anils durch das einfache Anil[1]) ist hier ohne Nutzen.

I  , II  .

Versuche, den *Dimethoxy-oxindigo* ausgehend vom *Methoxy-6-brom-2-cumaranon-3* über die entsprechende Nitro-2-verbindung nach der Methode von Stoermer und Brachmann[2]) darzustellen, so, wie man es in der vorangehenden Mitteilung in einem Falle beschrieben findet, scheiterten. Es gelang nicht, auch nicht bei Gegenwart von Bromwasserstoff[3]), die Bromierung des *Methoxy-5-cumaranons* so zu leiten, daß die Substitution durch Halogen in der 2-Stellung vor der im Kern erfolgt. Vielmehr wurden über die 5-Bromverbindung II der Reihe nach die beiden in 2-Stellung durch Brom substituierten Derivate erhalten.

Aus der Dibromverbindung-2,5 haben wir das *Nitro-2-brom-5-methoxy-6-cumaranon-3* als Salz seiner Aciform und daraus mit verdünnter Schwefelsäure den *Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-oxindigo* gewonnen.

Dimethoxy-oxindigo (I) und sein Dibromderivat zeigen, soweit es sich um einen Vergleich mit dem bloßen Auge handelt, die gleiche citronengelbe Farbe wie der einfache Oxindigo. Das ist insofern auffällig, als der Einfluß zum Stickstoff oder Schwefel metaständiger Methoxygruppen auf die Nuance des *Indigos* und des *Thioindigos* sich deutlich bemerkbar macht.[4])

Auch bei der Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien zeigte es sich, daß die erhoffte Wirkung der Methoxygruppen auf die Alkalibeständigkeit des Oxindigos[5]) ausgeblieben

---

[1]) Vgl. die zweite vorangehende Mitteilung.
[2]) B. 44, 315 (1911).
[3]) Vgl. die zweite vorangehende Mitteilung.
[4]) P. Friedländer, B. 49, 958 (1916).
[5]) Vgl. die Einleitung.

Digitized by Google

ist; ein Unterschied im Verhalten gegen Laugen ließ sich jedenfalls nicht erkennen. Wohl aber findet man im *Methoxy-6-cumarandion* den lactonartigen Ring gegen hydrolytische Aufspaltungen etwas widerstandsfähiger als im Cumarandion selbst. Die bei der Spaltung entstehende [*Oxy-2-methoxy-4-benzoyl*]-*ameisensäure* ist aus dem Anil oder dem Oxim bequem darstellbar. Lacton und Oxysäure geben mit *o-Phenylendiamin* das gleiche Chinoxalinderivat, das sich wegen seiner Zersetzlichkeit beim Erhitzen nicht in die zugehörige Cumaranverbindung umwandeln ließ, was uns in analogen Fällen[1]) leicht gelang.

Merkwürdig ist es, daß auch bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf *Dibrom-2,5-methoxy-cumaranon-3* der Dihydrofuranring unter Bildung des offenen Chinoxalins aufgespalten wird. In derselben Weise reagierte *Brom-2-cumaranon-3*[2]) und das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene *Benzo-4,5-brom-2-cumaranon-3*. Es handelt sich also offenbar um eine allgemeine Reaktion der in der 2-Stellung durch ein Bromatom substituierten Cumaranone. Dieser Befund ist auch insofern auffällig, als nach Untersuchungen von K. v. Auwers und W. Müller[3]), die 2-Bromderivate von *2-Alkylcumaranonen* mit *o-Phenylendiamin* nicht in der angegebenen Weise reagieren, während es die entsprechenden Oxyderivate leicht tun.

So wie der *Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-oxindigo* aus *Nitrobrom-methoxy-cumaranon* durch Abspaltung von salpetriger Säure entsteht, sollte er sich auch aus *Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3* durch Fortnahme von Bromwasserstoff gewinnen lassen. In der Tat bewirken Halogenwasserstoff bindende Mittel die Bildung einer indigoiden Verbindung, aber nicht der erhofften, sondern einer ihr isomeren, des *Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-oxindirubins*. Dieser merkwürdige Befund bildet eine wünschenswerte Bestätigung der von Fries und Fink gemachten Beobachtung, wonach aus *Brom-2-cumaranon-3* durch Bromwasserstoff abspaltende Mittel Oxindirubin statt des zu erwartenden Oxindigos entsteht, und ist so zu deuten, wie es in dem Bericht über diese Beobachtung geschieht.[4])

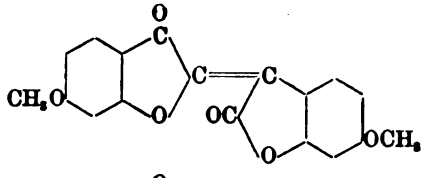
---

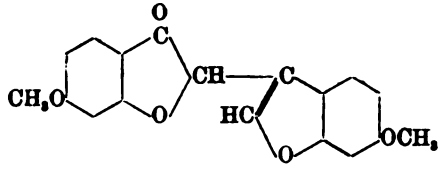
[1]) Vgl. die vorangehenden Mitteilungen; dort auch die Formeln, denen die der hier beschriebenen Stoffe durchaus analog sind.

[2]) B. 45, 160 (1912). [3]) B. 50, 1154 (1917). [4]) B. 41, 4288 (1908).

Digitized by Google

Auch das einfache *Di-methoxy-6,6'-oxindirubin* (III) bildet sich, neben kleinen Mengen der symmetrischen Verbindung, bei einer Umsetzung, die von vornherein nur diese erwarten läßt, nämlich durch Wechselwirkung zwischen dem Anil-2 und *Methoxy-6-cumaranon-3* in einer mit wenig Essigsäureanhydrid gemischten Eisessiglösung. Zweifellos wird das Anil zum Teil in Acetanilid und *Methoxy-6-cumarandion* gespalten, das sich dann in normaler Reaktion mit *Methoxy-6-cumaranon-3* zu der unsymmetrischen indigoiden Verbindung kondensiert. Versuche, *Dimethoxy-oxindirubin* durch Oxydation eines Kondensationsproduktes aus zwei Molekülen *Methoxy-cumaranon*, des *Dimethoxy-6,6'-oxo-3-dihydro-2,3-[dicumaron-2,3']* (IV), zu gewinnen, führten, im Gegensatz zu den an anderen Beispielen gemachten Beobachtungen[1]), nicht zum Ziel. Wohl nimmt die Verbindung IV schon an der Luft Sauerstoff auf, namentlich bei Gegenwart von Laugen; die Oxydation geht aber keinen einfachen Weg.

III 

IV 

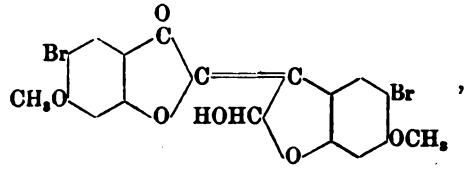
Zu einem Derivat des sogenannten *Leukoxindirubins*[2]) führt die Kondensation von *Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3* mit *Brom-5-methoxy-6-cumaranon-3*. Neben der Wasserabspaltung erfolgt der Ersatz eines Bromatoms gegen Hydroxyl. Daß wirklich ein *Dimethoxy-dibrom-leukoxindirubin* vorliegt, geht aus dem Verhalten bei der Oxydation hervor; es entsteht leicht *Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-oxindirubin*.

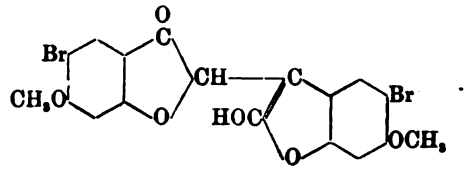
Die in der vorher angeführten Abhandlung dem Leukoxindirubin gegebene Formel kann, nach den inzwischen ermittelten Tatsachen, nicht die richtige sein. Wie schon aus früheren

[1]) B. 43, 212 (1910). [2]) A. a. O. S. 217.

Digitized by Google

Beobachtungen hervorgeht[1]) und durch die hier mitgeteilten bestätigt wird, geben alle als Leukoxindirubin beschriebenen Verbindungen Monohydrazone, Monoxime und Monoacetylderivate. *Leukoxindirubin* ist in Wahrheit *Oxo-3-oxy-2'-[dehydro-2,3'-dicumaran-2,3']*, und dem hier beschriebenen Abkömmling steht die Formel V zu. Formel VI, die zunächst noch mit in Frage

V 

VI 

kommt, darf als ausgeschlossen gelten, denn danach läge ein Oxyderivat der Verbindung IV vor. Diese bildet aber leicht ein von der Enolform sich herleitendes Monoacetylderivat. Eine der Formel VI entsprechende Verbindung müßte darum einen Diacetylabkömmling liefern, während die in Frage stehende, wie schon erwähnt, nur Monoacylderivate bildet.

Beschreibung der Versuche.

I. Verbindungen aus Methoxy-6-cumaranon-3.

Methoxy-6-[p-dimethylamido-anil]-2-cumarandion.

1,64 g *Methoxy-6-cumaranon-3*[2]) und 1,5 g *p-Nitroso-dimethylanilin* löst man in 12 ccm Alkohol, kühlt die Lösung auf 15° ab und gibt unter Rühren 0,6 ccm 2 n-Natronlauge hinzu. Man läßt die Temperatur auf 35° steigen und stellt dann in Eiswasser. Das Anil scheidet sich langsam ab. Zur Reinigung krystallisiert man es aus Benzol um. Derbe, dunkelrote Nadeln die bei 142° schwach sintern und bei 156° schmelzen. In Benzin sehr schwer löslich, leicht in Chloroform, mäßig in Alkohol.

[1]) B. **44**, 122 (1911). [2]) A. **405**, 264 (1914).

Digitized by Google

0,1567 g Subst.: 12,9 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,65.

Durch konz. Schwefelsäure, die es mit roter Farbe löst, wird das Anil in *p-Amino-dimethylanilin* und *Methoxy-4-oxy-2-benzoylameisensäure* gespalten. In alkoholischer Natronlauge löst es sich beim Erwärmen. Aus der gelben Lösung fällt Essigsäure das unveränderte Anil aus.

Methoxy-6-anil-2-cumarandion.

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1,07 g *Nitrosobenzol* in 5 ccm Alkohol fügt man unter Rühren 1 ccm 2 n-Natronlauge und dann innerhalb einer Minute eine 60° warme Lösung von 1,64 g *Methoxy-6-cumaranon-3* in 7 ccm Alkohol. Hat die Flüssigkeit wieder Zimmertemperatur erreicht, so wird mit 10 ccm Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Derbe, hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 135°. Ausbeute 1,5 g. In Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Alkohol mäßig löslich, in Benzin schwer.

0,1452 g Subst.: 7,06 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$ Ber. N 5,53 Gef. N 5,72.

In alkoholischer Natronlauge löst sich das Anil beim Erwärmen auf. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich in schönen weißen Krystallen ein Natriumsalz aus, das aber schon durch Wasser langsam und schnell durch Essigsäure in das Anil zurückverwandelt wird.

Dimethoxy-6,6'-oxindigo (I).

2,53 g des vorher beschriebenen Anils oder 2,69 g seines Dimethylaminoderivates werden mit 1,64 g *Methoxy-6-cumaranon-3* innig vermischt und dann 3 Stunden auf 125° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird fein verrieben und mehrmals mit alkoholischer Natronlauge (aus 75 ccm Alkohol und 25 ccm 2 n-Natronlauge bereitet) behandelt. Aus der durch Filtrieren von harzigen Bestandteilen befreiten Lösung fallen auf Zusatz von Essigsäure braune Flocken aus, in denen ein Anlagerungsprodukt des Cumaranonderivates an das Anil vorliegt. Krystallinisch konnte es nicht erhalten werden. Verteilt man es in Eisessig und versetzt mit einigen Tropfen konz. Salzsäure, so schlägt die Farbe von braun in grünlich gelb um, und es scheidet sich der *Dimethoxy-oxindigo* als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Nach einer Stunde saugt man ihn ab und reinigt durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol. Gelbe Nädelchen, Schmelzp. 310° (von 260° ab Braunfärbung und Sintern).

Digitized by Google

Die Ausbeute ist gering; von 3 g Anil ausgehend erhält man 0,6 g des Oxindigos.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, abgesehen vom Nitrobenzol, ist er schwer löslich. Seine Lösung in kons. Schwefelsäure ist intensiv rotbraun gefärbt; auf Wasserzusatz fällt die unveränderte Verbindung wieder aus. Von verdünnter Natronlauge wird sie kaum angegriffen.

0,1295 g Subst.: 0,3157 g CO_2, 0,0445 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_6$	Ber.	C 66,66	H 3,73
	Gef.	„ 66,51	„ 3,84.

Von heißer alkoholischer Natronlauge wird die Verbindung gelöst. Aus der rotgelben Lösung scheidet sich auf Zugabe von Salzsäure erst nach mehreren Stunden ein gelblicher, amorpher Körper aus, der sich auf keine Weise in den *Dimethoxy-oxindigo* zurückverwandeln ließ. Daß dieser sich nicht verküpen läßt, ist hiernach verständlich.

Methoxy-6-isonitroso-2-cumaranon-3.

Zu einer Lösung von 1 Teil *Methoxy-6-cumaranon-3* in 10 Teilen Eisessig gibt man im Abstand von 10 Stunden zweimal je 1 Teil Natriumnitrit. Nach weiteren 2 Stunden wird das Oxim mit Wasser gefällt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 180°. Ausbeute 65 Proc.

0,1673 g Subst.: 10,7 ccm N (18°, 751 mm).

$C_9H_7O_4N$	Ber.	N 7,26	Gef. N 7,41.

In Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol schwerer, in Benzin schwer löslich. Wird von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen und aus der Lösung durch Säuren unverändert ausgeschieden. Durch Kochen mit starken Säuren tritt Spaltung in Hydroxylamin und die nachher beschriebene Ketosäure ein.

Methoxy-4-oxy-2-benzoylameisensäure.

1 Teil fein gepulvertes *Methoxy-6-isonitroso-2-cumaranon-3* wird in 20 Teilen rauchender Salzsäure aufgeschlämmt und unter häufigem Umschütteln auf 60° erwärmt. Das Oxim löst sich auf. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich die Säure in derben Krystallen ab. Zur Vervollständigung der Abscheidung läßt man 12 Stunden stehen. So gewinnt man 50 Proc. der zu erwartenden Menge. Durch häufiges Ausäthern der mit Wasser verdünnten Mutterlauge lassen sich nochmals 25 Proc. erhalten. In Alkohol, Äther und Wasser leicht löslich,

Digitized by Google

schwerer in Benzol und konz. Salzsäure, schwer in Benzin. Krystallisiert aus Benzol in bräunlich gelben Blättchen, aus Benzin in gelben Nadeln. Schmelzp. 123°.

0,1173 g Subst.: 0,2856 g CO_2, 0,0444 g H_2O.

$C_9H_8O_5$	Ber.	C 55,09	H 4,11
	Gef.	„ 54,84	„ 4,24.

Methoxy-6-cumarandion.

Die vorher beschriebene Säure erhitzt man unter einem Druck von 1 mm langsam auf 160° (Badtemperatur). Zunächst geht Wasser fort und schließlich destilliert das Lacton über. Ausbeute 95 Proc.

Krystallisiert aus Benzin (100—110°) in hellgelben Nadeln. Schmelzp. 136°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, bis auf Benzin, leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb.

0,1868 g Subst.: 0,3025 g CO_2, 0,0425 g H_2O.

$C_9H_8O_4$	Ber.	C 60,67	H 3,40
	Gef.	„ 60,55	„ 3,48.

Wäßrige Natronlauge löst bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung sofort, Sodalösung viel langsamer und Wasser nur ganz allmählich. Dabei wird das Lacton zur Oxysäure aufgespalten.

Oxy-2-[oxy-2'-methoxy-4'-phenyl]-3-chinoxalin.

Äquimolekulare Mengen *Methoxy-4-oxy-2-benzoylameisensäure* und *o-Phenylendiamin* werden in Eisessig gelöst und ½ Stunde gekocht. Das Chinoxalinderivat scheidet sich schon aus der heißen Lösung aus. In Alkohol und Benzol schwer löslich, etwas leichter in Xylol und in Eisessig. Krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln. Schmelzp. 312° (303° Sintern).

0,1264 g Subst.: 11,54 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{15}H_{12}O_3N_2$	Ber. N 10,45	Gef. N 10,70.

Die Verbindung wird von Natronlauge leicht gelöst, von Soda kaum. In konz. Schwefelsäure ist sie mit tiefroter Farbe löslich.

Dimethoxy-6,6'-di-[cumaron]-2,3'-indigo (III).

Für die Gewinnung dieser Verbindung sind zwei Wege gangbar:

1. *Methoxy-6-cumaranon-3* und *Methoxy-4-oxy-2-benzoylameisensäure* werden nach der für die Darstellung des *Di-*

Digitized by Google

[*cumaron*]-2,3'-*indigos* (Oxindirubins[1]) gegebenen Vorschrift kondensiert. Das Reaktionsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Gelbrote Nadeln. Schmelzp. 250°. In Nitrobenzol ziemlich leicht, in Eisessig und Xylol schwer, in Alkohol sehr schwer löslich.

0,1439 g Subst.: 0,3508 g CO_2, 0,0476 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_6$	Ber. C 66,66	H 3,73
	Gef. „ 66,50	„ 3,70.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Von wäßrigem Alkali wird die Verbindung langsam, von alkoholischem rasch gelöst.

2. 1,5 g Methoxy-6-cumaranon-3 und 3 g *Methoxy-6-cumarandion-*[*p-dimethylamino-anil*]-2 werden in einer Lösung von 12 ccm Eisessig und 4 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht. Schon in der Hitze scheiden sich orangegelbe Nadeln aus und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Saugt man diesen ab und kocht ihn mit Eisessig aus, so hinterbleiben 0,15 g *Dimethoxy-oxindigo.* Aus der Eisessiglösung erhält man 1,35 g *Dimethoxy-oxindirubin.*

Läßt man bei dieser Darstellungsweise das Essigsäureanhydrid fort, so bildet sich nur die unsymmetrische indigoide Verbindung. Die Ausbeute daran ist aber klein.

Dimethoxy-6,6'-oxo-3-dihydro-2,3-[*dicumaron-2,3'*] (IV).

Diese Verbindung wird durch Kondensation zweier Moleküle *Methoxy-6-cumaranon-3* sowohl durch alkalische als auch durch saure Kondensationsmittel gewonnen. Im ersten Falle kann man die Vorschrift benutzen, die zur Darstellung des *Oxo-3-dehydro-2,3'-*[*dicumarans-2,3*][2]) dient, im zweiten verfährt man wie folgt:

Eine Lösung von 1 Teil *Methoxy-cumaranon* in 5 Teilen Eisessig wird unter Wasserkühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Der nach 12stündigem Stehen ausgeschiedene rote Krystallbrei — eine Chlorwasserstoffverbindung des Kondensationsproduktes — wird abgesaugt, mit etwas Eisessig nachgewaschen und dann mit einer Natriumacetatlösung behandelt. Das so erhaltene gelbe Reaktionsprodukt wird mit Methylalkohol verrieben, bis

[1]) B. 43, 217 (1910). [2]) B. 44, 118 (1911).

Digitized by Google

es krystallinisch geworden ist, durch Absaugen von Mutterlauge befreit und dann unter Luftabschluß aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 50 Proc. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 153° (bei 146° beginnende Rotfärbung). In Alkohol und Äther ziemlich schwer, in Benzol und Eisessig mittelmäßig, in Chloroform leicht, in Benzin sehr schwer löslich.

0,1505 g Subst.: 0,3830 g CO_2, 0,0643 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_5$	Ber. C 69,66	H 4,55
	Gef. „ 69,42	„ 4,78.

Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grünlich. Wäßrige Alkalien lösen die Verbindung bei längerem Kochen langsam auf; mit alkoholischem Kali tritt rasch Lösung ein. Beim Ansäuern fällt das unveränderte Produkt aus.

Die Verbindung ist leicht oxydabel, schon an der Luft werden die Krystalle braun.

Führt man die alkalische Kondensation nicht bei Luftabschluß aus, so erhält man unmittelbar ein braunes, stark verharztes Reaktionsprodukt. Durch wiederholtes Verreiben mit Methylalkohol wird es krystallinisch. Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus Benzol um. Braungelbe, derbe Krystalle. Schmelzp. 156°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln durchweg etwas schwerer löslich als das vorher beschriebene Kondensationsprodukt. Gegen den Luftsauerstoff beständig. Den Analysen nach dürfte ein von dem *Dimethoxy-6,6'-leukoxindirubin* sich ableitendes Oxyd vorliegen.

0,1578 g Subst.: 0,3940 g CO_2, 0,0619 g H_2O. — 0,1044 g Subst.: 0,2597 g CO_2, 0,0419 g H_2O.

$C_{36}H_{26}O_{11}$	Ber. C 68,13	H 4,13
	Gef. „ 68,12, 67,86	„ 4,39, 4,49.

Das eben beschriebene Oxydationsprodukt erhält man auch durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Eisessiglösung der Verbindung $C_{18}H_{14}O_5$.

II. Verbindungen aus Halogenderivaten des Methoxy-6-cumaranons-3.

Brom-5-methoxy-4-oxy-2-[chloracetophenon].

Methoxy-4-oxy-2-[chloraceto-phenon][1]) wird in Chloroformlösung unter Kühlung mit der für den Eintritt von einem Halogenatom nötigen Menge

[1]) v. Auwers u. Pohl, A. 405, 264 (1914).

Digitized by Google

Brom versetzt. Das Reaktionsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Farblose Nadeln. Schmelzp. 194°. In Benzin schwer, in Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich.

0,1657 g Subst.: 0,1952 g AgCl, AgBr.

$C_9H_6O_3ClBr$ Ber. 0,1964 g AgCl, AgBr.

Brom-5-methoxy-6-cumaranon-3 (II).

Die Verbindung entsteht beim Bromieren des *Methoxy-6-cumaranons-3* in Eisessiglösung unter guter Kühlung mit der theoretisch nötigen Menge des Halogens bei Gegenwart von Natriumacetat, das zur Bindung des freiwerdenden Bromwasserstoffs dient. Nebenher tritt aber auch Substitution im Seitenring ein, wobei die nachher beschriebene Dibromverbindung entsteht und ein Teil des Cumaranons unverändert bleibt. Bei Abwesenheit des Natriumacetats tritt dieser Vorgang in den Vordergrund.

Zur Darstellung der Monobromverbindung benutzt man darum besser den folgenden Weg:

Die Lösung gleicher Teile *Brom-5-methoxy-4-oxy-2-[chloracetophenon]* und krystallisiertem Natriumacetat in 6 Teilen Alkohol wird $^3/_4$ Stunden gekocht. Dann läßt man 12 Stunden kalt stehen, saugt den Krystallbrei ab, entfernt beigemengtes Natriumchlorid durch Auswaschen mit Wasser und reinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Ausbeute 80 Proc. Schwach gelbstichige Nadeln. Schmelzp. 186°. Leicht löslich in Eisessig, Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

0,1520 g Subst.: 0,1168 g AgBr.

$C_9H_7O_3Br$ Ber. Br 32,89 Gef. Br 32,70.

Die Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure eine hellrote, mit alkoholischer Natronlauge eine dunkelrote Färbung.

Daß das Bromatom im Benzolkern steht, folgt aus dem Verhalten gegen Benzaldehyd und seinen Derivaten, womit in normaler Weise Benzalverbindungen entstehen.

Die 5-Stellung des Halogens ergibt sich daraus, daß die durch weitere Bromierung entstehende Dibromverbindung, die das zweite Bromatom in dem Seitenkern enthält, sich zum *Brom-4-resorcin* abbauen läßt. Darüber berichten wir an anderer Stelle.

Digitized by Google

o-Nitrobenzalderivat. Mit o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit konz. Salzsäure erhältlich. Krystallisiert aus Eisessig in roten Blättchen. Schmelzp. 200°.

0,1314 g Subst.: 0,0649 g AgBr.

$C_{18}H_{10}O_5NBr$ Ber. Br 21,26 Gef. Br 21,02.

Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3.

24,3 g *Brom-methoxy-cumaranon*, gelöst in 200 ccm Eisessig, werden mit 20 ccm Bromwasserstoff–Eisessig und dann tropfenweise mit 16 g Brom versetzt. Zum Schluß erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Lösung farblos wird, läßt einige Stunden zur Krystallisation stehen, saugt das Reaktionsprodukt ab und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Ausbeute 90 Proc. d. Th. Feine weiße Nadeln. Schmelzp. 160°, bei 142° beginnende Dunkelfärbung. In Eisessig und Benzol leicht, in Alkohol mittelmäßig, in Benzin schwer löslich.

0,1312 g Subst.: 0,1527 g AgBr.

$C_9H_6O_3Br_2$ Ber. Br 49,66 Gef. Br 49,53.

Daß das neueingetretene Bromatom die 2-Stellung einnimmt geht aus dem Verhalten gegen o-Phenylendiamin hervor. Unter Öffnung des Seitenringes entsteht ein vom Phenyl-glyoxal sich ableitendes Chinoxalinderivat, das nur noch das im Benzolkern stehende Bromatom enthält. Auch mit Phenylhydrazin tritt leichte Ringspaltung ein, unter Bildung eines Osazons.[1])

[Oxy-2'-methoxy-4'-brom-5'-phenyl]-3-chinoxalin.

Die Reaktion zwischen *o-Phenylendiamin* und dem vorher beschriebenen *Dibrom-methoxy-cumaranon* tritt beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen ein und ist nach 1 Minute beendet. Das Reaktionsprodukt scheidet sich beim Erkalten aus und wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute über 90 Proc. d. Th. Gelbe, filzende Nadeln. Schmelzp. 240°. In Alkohol und Benzol schwer löslich.

0,1119 g Subst.: 0,0631 g AgBr.

$C_{15}H_{11}O_2N_2Br$ Ber. Br 24,14 Gef. Br 24,00.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblau. Aus ihrer Leichtlöslichkeit in kalter, mit etwas Alkohol versetzter Natronlauge, und aus der Bildung einer Monobenzoylverbindung folgt für die Chinoxalinverbindung, daß sie sich nicht mehr vom *Cumaran*, sondern vom *o-Oxyphenyl-glyoxal* ableitet.

[1]) v. Auwers u. Müller, B. 50, 1154 (1917).

Digitized by Google

Benzoylverbindung. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 212°.

0,1390 g Subst.: 0,0608 g AgBr.

$C_{22}H_{15}O_3N_2Br$ Ber. Br 18,37 Gef. Br 18,61.

[Oxy-2'-phenyl]-3-chinoxalin

entsteht, wie die vorher beschriebene Verbindung, aus *Brom-2-cumaranon-3*[1]) und o-Phenylendiamin. Krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln, die bei 189° schmelzen. Läßt sich auch aus Alkohol und aus Benzol umkrystallisieren. In Benzin ziemlich schwer löslich. Natronlauge löst leicht; beim Ansäuern fällt das unveränderte Chinoxalin wieder aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichrot gefärbt.

0,1486 g Subst.: 16 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{14}H_{10}ON_2$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,71.

Osazon des [Oxy-2-methoxy-4-brom-5-phenyl]-glyoxals.

Das Osazon scheidet sich in gelben Krystallen aus, wenn eine Lösung gleicher Teile des *Dibrom-methoxy-cumaranons* und *Phenylhydrazin* in 10 Teilen Alkohol 5 Minuten gekocht wird. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzol. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 193°. In Alkohol schwer löslich, in Benzol mittelmäßig, in Eisessig leicht. Wird von kalter verdünnter, mit etwas Alkohol versetzter Natronlauge leicht und ohne Veränderung gelöst. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt Zersetzung ein.

0,1341 g Subst.: 0,0576 g AgBr.

$C_{21}H_{19}O_3N_4Br$ Ber. Br 18,19 Gef. Br 18,28.

Tribrom-2,2,5-methoxy-6-cumaranon-3.

Zur Darstellung des Tribromderivats benutzt man die zur Gewinnung der Dibromverbindung gegebene Vorschrift unter Verwendung der doppelten Menge Brom. Weiße Nadeln. Schmelzp. 164°. Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen des Dibromderivats.

0,2500 g Subst.: 0,3502 g AgBr.

$C_9H_5O_4Br_3$ Ber. Br 59,81 Gef. Br 59,61.

Im Gegensatz zur Dibromverbindung tritt das Tribromsubstitutionsprodukt mit *o-Phenylendiamin* nur sehr schwer in Reaktion. Sie tritt erst nach stundenlangem Kochen der alkoholischen Lösung ein. Merkwürdigerweise entsteht hierbei das vorher beschriebene Chinoxalinderivat. Daraus folgt zunächst einmal, daß das dritte Bromatom auch in den Seitenring ge-

[1]) B. 45, 160 (1912).

Digitized by Google

treten ist. Weiterhin muß man annehmen, daß o-Phenylendiamin auf die Tribromverbindung langsam reduzierend wirkt, und daß nur das hierbei entstehende Dibromderivat in Reaktion tritt, wodurch sich deren lange Dauer erklärt.

Trichlor-2,5,7-methoxy-6-cumaranon-3.

In eine Lösung von 1 Teil *Methoxy-6-cumaranon-3* und $^1/_2$ Teil wasserfreies Natriumacetat in 10 Teilen Eisessig leitet man unter Kühlung einen zunächst kräftigen und dann immer schwächer werdenden Chlorstrom 3 Stunden hindurch ein. Das auf Wasserzusatz ausfallende Reaktionsprodukt wird aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Lange, weiße, spießartige Krystalle. Schmelzp. 79°. In Benzol, Alkohol und Eisessig leicht, in Benzin ziemlich schwer löslich.

0,1049 g Subst.: 0,1732 g AgCl.

$C_9H_5O_3Cl_3$ Ber. Cl 39,77 Gef. Cl 39,71.

Über die Verteilung der 3 Chloratome gibt das Verhalten gegen o-Phenylendiamin Auskunft. Es bildet sich das

[Oxy-2'-methoxy-4'-dichlor-3',5'-phenyl]-3-chinoxalin.

Die Umsetzung der Trichlorverbindung mit o-Phenylendiamin erfolgt ähnlich rasch wie bei dem Dibromderivat. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Eisessig in hellgelben Nadeln. Schmelzp. 237°. In Natronlauge ohne Veränderung löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kräftig rot gefärbt.

0,0888 g Subst.: 0,0800 g AgCl.

$C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Ber. Cl 22,09 Gef. Cl 22,29.

Brom-5-methoxy-6-[cumarandion-anil-2].

2,4 g *Methoxy-6-brom-5-cumaranon-3* und 1,1 g *Nitrosobenzol* löst man in 25 ccm Alkohol, erhitzt zum Sieden und versetzt, nach der Entfernung vom Heizbad, mit 1 ccm 2n-Natronlauge. Die Lösung wallt auf und färbt sich blutrot; beim Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei, der abgesaug wird. Gelbe, derbe Nadeln. Schmelzp. 192°. In Alkohol ziemlich schwer in Benzol mittelmäßig, in Eisessig leicht löslich. Wird von kalter verdünnter Natronlauge nicht angegriffen.

0,0997 g Subst.: 0,0564 g AgBr.

$C_{15}H_{10}O_3NBr$ Ber. Br 24,07 Gef. Br 24,07.

Das Anil löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser fällt die später beschriebene *Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoylameisensäure* aus.

Aus dem Anil sollte nach der Fries-Hasselbachschen Methode das *Dibrom-dimethoxy-oxindigo* dargestellt werden. Zu diesem Zwecke wurde das Anil mit Methoxycumaranon unter den verschiedenartigsten

Digitized by Google

Bedingungen — in Benzol-, Toluol- und Xylollösung und durch Zusammenschmelzen der Komponenten — in Reaktion zu bringen versucht. Die gewünschte Anlagerung tritt aber merkwürdigerweise nicht ein.

Natriumsalz des aci-Nitro-2-brom-5-methoxy-6-cumaranons-3.

3,2 g *Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3* verteilt man in 30 ccm Alkohol, fügt eine Lösung von 0,8 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden, bis das Reaktionsprodukt ausfällt. Es wird heiß abgesaugt und mit kochendem Alkohol nachgewaschen. Aus schwach alkalischem Wasser läßt sich das Natriumsalz umkrystallisieren. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 256° verpuffen.

0,1082 g Subst.: 0,0648 g AgBr.

$C_9H_5O_5NBrNa$ Ber. Br 25,78 Gef. Br 25,49.

Übergießt man das Salz mit rauchender Salpetersäure, so zersetzt es sich unter Feuererscheinungen explosionsartig. In Wasser löst es sich sehr leicht, doch tritt dabei Zersetzung ein; es entsteht der

Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-[di-cumaron]-2,2'-indigo.

Erhitzt man eine Lösung des Natriumsalzes in 10 Teilen Wasser zum Sieden und versetzt mit 1 Teil verdünnter Schwefelsäure (2 n), so entweichen Stickoxyde, und das indigoide Reaktionsprodukt scheidet sich als dicker, gelber Niederschlag aus. Ihm beigemengt ist die nachher beschriebene *Methoxy-4-brom-5-oxy-2-benzoyl-ameisensäure,* die bis zu 30 Proc. als Nebenprodukt auftritt. Sie wird durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, aus dem sie beim Erkalten auskrystallisiert, beseitigt.

Die Ausbeute an der indigoiden Verbindung beträgt rund 40 Proc. Sie hat die gleiche gelbe Farbe wie der einfache Oxindigo; ihre Löslichkeit ist geringer. Aus Nitrobenzol, in dem sie sich ziemlich schwer löst, krystallisiert sie in gelben Nädelchen, die oberhalb 360° unter Zersetzung schmelzen. Längeres Kochen mit Nitrobenzol verträgt die Verbindung nicht.

0,1401 g Subst.: 0,1075 g AgBr.

$C_{18}H_{10}O_6Br_2$ Ber. Br 33,16 Gef. Br 32,65.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kräftig rot gefärbt. Auch mit alkoholischer Natronlauge gibt die Verbindung eine rote Lösung, aus der beim Ansäuern ein rötlichgelber, amorpher Niederschlag fällt, der in Alkohol ganz leicht löslich ist. Zu dem indigoiden Ausgangskörper steht

Digitized by Google

dies Produkt scheinbar in keiner einfachen Beziehung mehr. Jedenfalls gelang die Rückverwandlung auf keine Weise.

Brom-5-methoxy-4-oxy-2-[benzoyl-ameisensäure].

Eine Lösung von 1 Teil des oben beschriebenen *Brom-5-methoxy-6-cumarandion-anil-2* in 4 Teilen konz. Schwefelsäure wird nach und nach mit 20 Teilen Wasser versetzt. Dabei tritt Spaltung in Anilin und die oben genannte Säure ein, die beim Erkalten auskrystallisiert. Sie wird durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol gereinigt. Schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 155° schmelzen. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, mäßig in Benzin. Läßt sich auch aus Wasser umkrystallisieren.

0,1018 g Subst.: 0,0688 g AgBr.

$C_9H_7O_5Br$ Ber. Br 29,06 Gef. Br 28,76.

Oxy-2-[oxy-2'-methoxy-4'-brom-5'-phenyl]-3-chinoxalin bildet sich aus der vorher beschriebenen Säure mit o-Phenylendiamin in Eisessiglösung. Krystallisiert aus Nitrobenzol in gelben Nadeln, die bei 360° unter Zersetzung schmelzen. Löst sich in Natronlauge ohne Veränderung.

0,2058 g Subst.: 0,1098 g AgBr.

$C_{15}H_{11}O_3N_2Br$ Ber. Br 23,02 Gef. Br 22,71.

Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-[di-cumaron]-2,3'-indigo.

Diese Verbindung wurde auf 3 Wegen gewonnen.

Einmal entsteht sie wie die oben beschriebene bromfreie Verbindung, durch Kondensation von *Brom-methoxy-benzoyl-ameisensäure* mit *Brom-methoxy-cumaranon.*

Dann bildet sie sich aus *Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3* durch mehrstündiges Kochen seiner Eisessiglösung.

Schließlich ist sie noch aus dem nachher beschriebenen *Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-leuko-oxindirubin* erhalten worden, indem man dieses in Eisessiglösung mit ganz wenig Brom kurze Zeit kocht, wodurch die Oxydation bewirkt wird.

Sie gleicht der bromfreien Verbindung in allen Eigenschaften, nur ist sie schwerer löslich. Aus Nitrobenzol erhält man sie in feinen, orangeroten Nadeln. Schmelzp. 340°.

0,0991 g Subst.: 0,0772 g AgBr.

$C_{18}H_{10}O_6Br_2$ Ber. Br 33,16 Gef. Br 33,15.

Digitized by Google

Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-oxo-3-oxy-2'[-dehydro-2,3'-dicumaran-2,3'] (V).
[*Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-leuko-oxindirubin*].

Gleiche Teile *Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3*, *Brom-5-methoxy-6-cumaranon-3* und wasserfreies Natriumacetat werden in 15 Teilen Alkohol gelöst und $^1/_2$ Stunde gekocht. Schon nach kurzer Zeit fallen gelbe Krystalle aus, und schließlich erhält man einen Krystallbrei, den man absaugt, mit heißem Wasser auswäscht und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe Nädelchen, die bei 190° anfangen sich dunkel zu färben und bei 295° schmelzen. Ausbeute 40 Proc. d. Th. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Nitrobenzol, schwer löslich.

0,1638 g Subst.: 0,1265 g AgBr.

$C_{18}H_{12}O_6Br_2$ Ber. Br 33,02 Gef. Br 32,87.

Monoacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Aus Benzol-Benzin hellgelbe Nadeln, die bei 180° dunkler werden und sintern und bei 210° schmelzen.

0,0906 g Subst.: 0,0644 g AgBr.

$C_{20}H_{14}O_7Br_2$ Ber. Br 30,39 Gef. Br 30,25.

Mono-phenylhydrazon. Darstellung wie üblich. Rote, derbe Krystalle, die bei 170° sintern und bei 178° schmelzen. Die Lösung in alkoholischer Natronlauge ist tief blaurot gefärbt.

0,0941 g Subst.: 0,0612 g AgBr.

$C_{24}H_{18}O_5N_2Br_2$ Ber. Br 27,84 Gef. Br 27,68.

Sowohl die Acetylverbindung als auch das Hydrazon werden beim Verseifen mit Salzsäure in Eisessiglösung nicht in die Leukoverbindung zurückverwandelt, sondern es entsteht das *Dibrom-dimethoxy-oxindirubin*. Diese Beobachtung deckt sich mit der bei den nicht substituierten Verbindungen gemachten.[1])

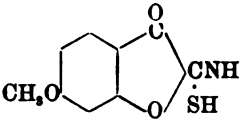
Über Abkömmlinge des Cumaran-2-benzdihydrothiazol-2-spirans; von K. Fries und K. Saftien.

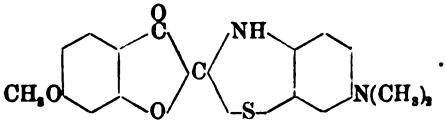
Im Zusammenhang mit Versuchen, aus dem *Cumarandion-2-[p-dimethylamino-anil]* Oxindigo zu gewinnen, ist früher die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dieses Anil geprüft worden.[2]) Beide treten zu einem Additionsprodukt zusammen, aus dem bei der Oxydation ein leuchtend rot gefärbtes Derivat des oben genannten Spirans hervorgeht.

[1]) Fries u. Pfaffendorf, B. 44, 123 (1911).
[2]) B. 47, 1640 (1914).

Digitized by Google

Wir fanden, daß *Cumarandion-anil-2*, *Methoxy-6-cumarandion-anil-2* und *Methoxy-6-cumarandion-[p-dimethylamino-anil]-2* so wie das oben erwähnte Anil durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff in Mercaptane übergehen. Unter diesen kommt die Fähigkeit, durch Oxydation eine rote Spiranverbindung zu bilden, nur dem *Methoxy-6-oxy-3-mercapto-2-[p-dimethylamino-anilido]-2-cumaran* (I) zu.

I. 

II. 

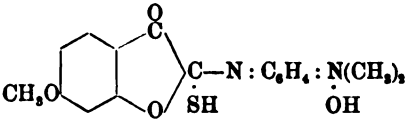
Diese auffällige Beobachtung gab uns Veranlassung zu einer Nachprüfung, ob dem roten Oxydationsprodukt nicht doch die in der vorher aufgeführten ersten Mitteilung über diesen Gegenstand in Betracht gezogene, aber abgelehnte chinoide Formulierung, an Stelle der Spiranformel, zu geben ist. An Hand der früher angeführten Formelbilder läßt sich leicht einsehen, daß von den Schwefelwasserstoffanlagerungsprodukten der oben angeführten Anile die im Anilinrest nicht substituierten keine chinonartigen Verbindungen der angegebenen Art bilden können, was mit unserem Befunde in Einklang wäre.

Die eingehende Untersuchung des von uns dargestellten neuen Vertreters (II) der fraglichen Verbindungen hat aber ergeben, daß die früher erhobenen Einwände gegen die chinoide Formulierung und die zur Aufstellung der Spiranformel führenden Gründe nach wie vor bestehen bleiben. Das rote Oxydationsprodukt ist gegen Reduktionsmittel widerstandsfähig, es wird durch Säuren nicht gespalten und bildet ein Mononatriumsalz und eine Monoacetylverbindung. In der alkalischen Schmelze wird es glatt in *Oxy-2-methoxy-4-benzoesäure* und *Amino-2-dimethylamino-5-[phenylmercaptan]* gespalten. Der Nachweis, daß wirklich dieses Mercaptan vorliegt, dessen Entstehung bei der Spaltung am deutlichsten das Vorhandensein des Dihydrothiazolbestandteils in der fraglichen Verbindung erkennen läßt, war früher nur durch die von Bernthsen angegebenen Farbreak-

Digitized by Google

tionen geführt worden. Wir haben ihn erbracht, indem wir aus dem Spaltungsprodukt das charakteristische *p-Dimethylamino-phenylendiazosulfid* herstellten.

Die zunächst schwer zu verstehende Tatsache, daß unter den Schwefelwasserstoffanlagerungsprodukten von Anilen der Cumarandione nur diejenigen in Spiranverbindungen überführbar sind, welche im Anilinrest eine paraständige Dimethylaminogruppe enthalten, dürfte in den folgenden Erwägungen ihre Begründung finden: Bei der Oxydation der Mercaptoverbindung I wird sich im ersten Augenblick die Chinon-immoniumverbindung III bilden. Innerhalb des Moleküls vollzieht sich dann sofort die Anlagerung des Mercaptans an die p-chinoide Gruppierung, so wie Mercaptane sich an Chinone addieren.[1]) In dem hier betrachteten Falle führt diese Reaktion zur Bildung des Dihydrothiazolringes.

III.  .

Bei der einfachen Anilido-mercaptoverbindung analog I ist die erste Stufe dieser Reaktionsfolge nicht möglich; darum kann auch die Dihydrothiazolbildung nicht eintreten.

Beschreibung der Versuche.

Oxo-3-mercapto-2-(p-dimethylamino-anilido)-2-methoxy-6-cumaran (I).

In eine siedende Lösung von 1 Teil *Methoxy-6-cumarandion-(p-dimethylamino-anil)-2* in 30 Teilen Benzol leitet man 4 Stunden Schwefelwasserstoff ein. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt ab. Zur Reinigung wird es aus Benzol umkrystallisiert. Gelbe Nädelchen. Schmelzp. 154°; bei 148° Dunkelfärbung. Ausbeute fast quantitativ. In Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in Eisessig und Chloroform sehr leicht, in Benzin schwer löslich.

0,1159 g Subst.: 0,0824 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{18}O_3N_2S$ Ber. S 9,71 Gef. S 9,76.

Das Verhalten entspricht dem der einfachen Verbindung.[2])

[1]) Posner, A. 336, 85 (1904). [2]) B. 47, 1640 (1914).

Digitized by Google

[Oxo-3-methoxy-6-cumaran]-2-[dimethylamino-6'-benzo-thiazol]-2'-spiran (II).

Wird aus dem vorher beschriebenen Mercaptan in der gleichen Weise dargestellt wie die früher beschriebene einfache Verbindung. Ausbeute über 90 Proc. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Rote Nadeln. Schmelzp. 174°. In Alkohol und Eisessig mittlere Löslichkeit, ziemlich leicht löslich in Benzol, leicht in Chloroform, schwer in Benzin. Verhält sich wie die einfache Verbindung. Bildet eine Monoacetylverbindung und ein Mononatriumsalz.

0,1133 g Subst.: 0,0810 g $BaSO_4$. — 0,1234 g Subst.: 9,4 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O_3S$	Ber. S 9,78	N 8,54
	Gef. „ 9,82	„ 8,74.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gewonnen. Hellrote prismatische Krystalle. Schmelzp. 160°. Die Lösungen in Benzol und Chloroform zeigen starke Grünfluorescenz.

0,1478 g Subst.: 0,0961 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{18}O_4N_2S$	Ber. S 8,66	Gef. S 8,93

Natriumsalz. Wird die Aufschlämmung von 1 Teil der Acetylverbindung in 10 Teilen Alkohol mit 2 Teilen Natronlauge (2 n.) versetzt, so entsteht eine blutrote Lösung, aus der sich alsbald das Natriumsalz in feinen gelben Nadeln ausscheidet. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol erhält man es rein (ber. S 9,15, gef. S 9,10). In Berührung mit Wasser wird es hydrolytisch gespalten.

Spaltung mit alkoholischem Alkali. 5 g der roten Verbindung werden mit 20 ccm absolutem Alkohol und 10 g gepulvertem Ätzkali 8 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Der Bombeninhalt wird hierauf auf 0° abgekühlt, mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Natriumnitrit vermischt und dann in eiskalte verdünnte Schwefelsäure (20 ccm konz. Schwefelsäure, 50 ccm Wasser), die kräftig gerührt wird, gegossen. Der hierbei entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so 2 g einer bei 154° schmelzenden Säure, die, wie ein unmittelbarer Vergleich ergab, mit *Oxy-2-methoxy-4-benzoesäure* identisch ist.

Das schwefelsaure Filtrat wird ammoniakalisch gemacht und das dabei ausfallende, schmutziggelb gefärbte Reaktionsprodukt (1,2 g) zur Reinigung aus verdünntem Alkohol, unter Tierkohlezusatz und dann aus Petroläther umkrystallisiert.

Digitized by Google

Schwachgelbe Nadeln vom Schmelzp. 77°. Es liegt das *Diazosulfid* des *Amino-2-dimethylamino-5-phenylmercaptans* vor. Eine zum Vergleich hergestellte Probe dieser Verbindung schmolz bei 78°. Mischschmelzp. 77,5°.

Methoxy-6-cumarandion-[p-amino-anil]-2

wird aus *Methoxy-6-cumaranon-3* und *p-Nitroso-anilin* in der gleichen Weise gewonnen, wie das eingangs beschriebene, entsprechende Dimethylaminoderivat. Krystallisiert aus Alkohol in hellroten Nadeln, die bei 170° zu sintern beginnen und bei 183° schmelzen. In Benzin und Äther schwer löslich, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform.

0,1570 g Subst.: 14,7 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,81.

Beim Erwärmen mit Natronlauge bei Gegenwart von etwas Alkohol tritt Lösung ein. Durch Ansäuern erhält man die ursprüngliche Verbindung zurück. Sie bildet ein farbloses, schwer lösliches salzsaures Salz.

Oxo-3-mercapto-2-(p-amino-anilido)-2-methoxy-6-cumaran

entsteht bei 12 stündiger Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine heiße Lösung von *Methoxy-6-cumarandion-(p-amino-anil)-2* in Benzol. Das beim Erkalten und längerem Stehen sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird aus Benzol umkrystallisiert. Gelbe, derbe Nadeln. Schmelzp. 133° (von 115° ab Rotfärbung). In Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol mäßig, in Benzin ziemlich schwer löslich. Ausbeute 45 Proc.

0,0869 g Subst.: 0,0668 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}O_2N_2S$ Ber. S 10,60 Gef. S 10,56.

In Natronlauge löst sich die Verbindung beim Verreiben allmählich auf. Auf Zusatz von Säuren fällt am Neutralisationspunkt das Mercaptan aus, um bei weiterem Zusatz wieder in Lösung zu gehen.

Wir haben durch Oxydation der alkalischen Lösung mit Ferricyankalium in der etwas weiter oben beschriebenen Weise versucht, das Mercaptan in ein Thiazolderivat überzuführen. So glatt wie bei der entsprechenden Dimethylaminoverbindung gelingt das aber nicht. Man erhält wohl ein dunkelrotes Reaktionsprodukt, das aber nicht einheitlich ist. Durch Ausziehen mit kaltem Alkohol läßt sich eine Verbindung gewinnen, die beim Verdunsten des Lösungsmittels sich in feinen, roten Nadeln ausscheidet und unscharf gegen 120° schmilzt. Ihrem Schwefelgehalte nach (ber. S 10,68, gef. S 10,88) könnte sie das gesuchte [*Oxo-3-methoxy-6-cumaran*]-*2-[amino-6'-benzothiazol]-2'-spiran* sein. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist aber so klein, daß wir sie bisher nicht näher untersuchen konnten.

Oxo-3-mercapto-2-anilido-2-methoxy-6-cumaran stellt man aus dem oben beschriebenen *Methoxy-6-cumarandion-anil-2* in der gleichen Weise her wie die vorher beschriebene Verbindung. 8 stündige Einwirkung von Schwefel-

Digitized by Google

wasserstoff genügt. Das in fast quantitativer Ausbeute entstehende Reaktionsprodukt läßt sich gut aus Benzol umkrystallisieren. Gelbe Nädelchen. Schmelzp. 152°. In Eisessig und Äther leicht, in Alkohol und Benzol mittelmäßig, in Benzin schwer löslich. Ohne Veränderung in Natronlauge löslich.

Da die Verbindung luftbeständig ist und sich weder zu einem Disulfid noch zu einem Thiazol oxydieren läßt, nahmen wir zunächst an, daß sie selbst bereits ein Disulfid sei. Spricht schon die Alkalilöslichkeit hiergegen, so entscheidet bestimmt die Molekulargewichtsbestimmung.

0,1420 g Subst.: 0,1139 g $BaSO_4$. — 0,1626 g Subst. erhöhten den Siedepunkt von 8,30 g Benzol um 0,17°.

$C_{15}H_{13}O_3NS$	Ber. S 11,15	M 287,25
	Gef. „ 11,01	„ 296.

Versetzt man eine wäßrige, alkalische Lösung des Mercaptans mit Ferricyankalium oder Wasserstoffsuperoxyd, so tritt intensiver Isonitrilgeruch auf. Es scheiden sich aber nur Spuren eines alkaliunlöslichen Oxydationsproduktes aus. Auch beim Ansäuern vermehrt sich die Ausscheidung kaum. Die Oxydation nimmt also einen ganz anderen Verlauf als bei den analogen, vorher beschriebenen Verbindungen.

Oxo-3-mercapto-2-anilido-2-cumaran

entsteht aus *Cumarandion-anil-2* und Schwefelwasserstoff unter denselben Bedingungen wie die vorher beschriebene Verbindung. Sie gleicht dieser in den Eigenschaften und im Verhalten, weitgehend vor allem auch bei der Oxydation. Krystallisiert aus Benzol in gelben Nädelchen. Schmelzpunkt 156°.

0,1369 g Subst.: 0,1219 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{11}O_2NS$	Ber. S 12,46	Gef. S 12,23.

Digitized by Google

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht von Isomeren;

von *H. Vixseboxse.*

Mit 1 Figur im Text.

(Eingelaufen am 16. Februar 1925.)

Unter obigem Titel hat Prof. Dimroth eine Arbeit veröffentlicht[1], welche eine Entgegnung auf meine Kritik enthält[2] und wo die darin benutzten theoretischen Erörterungen Prof. Smits' einer Kritik unterzogen werden.

Da es Prof. Smits, vieler Arbeit wegen, schwer fiel, auf diese Kritik zu antworten, so bat er mich, dies an seiner Stelle zu tun; hatte ich doch für meine Dissertation die Prüfung der Smitsschen Überlegungen bearbeitet. Es sei mir gestattet, hierfür an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen. Bevor ich zu der Sache komme, möchte ich aber gern ein Mißverständnis aus dem Wege schaffen.

Ich möchte nämlich ausdrücklich hervorheben, daß es mir absolut fremd war und sein würde, Prof. Dimroth eine unfreundliche Bemerkung zu machen. Die gerügte Interjektion in dem Satze von K. H. Meyer diente doch bloß dazu, darauf hinzuweisen, wie falsch die darin gegebene Wiedergabe der wirklichen Verhältnisse war. Daß Prof. Dimroth den Meyerschen Satz nicht unterschreiben würde, davon war ich fest überzeugt.

Um nun die Frage zu beantworten, welche der beiden Formeln, die van't Hoff-Dimrothsche, oder die Smitssche die allgemein gültige sei, ist es am einfachsten, eine ternäre Löslichkeitsfigur heranzuziehen.[3] Im nebenstehenden Diagramm ist C das Lösungsmittel, A und B die zwei Isomeren (im allgemeinen: die zwei wechselseitig ineinander überführbaren allotropen Stoffe).

$a L_i$ und $b L_i$ geben die ideale Gestalt der Löslichkeitsisothermen an, welche auftritt, wenn also die beiden Isomeren ihre Löslichkeit gegenseitig nicht beeinflussen. Die wirkliche Gestalt der Isothermen sei dargestellt von den Linien $a L$ und $b L$. L ist also der Punkt, welcher die an beiden Isomeren gesättigten Lösungen angibt. Die Linie Ce ist die Isotherme des inneren Gleichgewichtes, CL_0 ist also das Gleichgewicht in den ungesättigten, $L_0 e$ in den übersättigten Lösungen, L_0 gerade die gesättigte Lösung. Die van't Hoffsche Formel lautet nun:

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{L_B}{L_A} G.$$

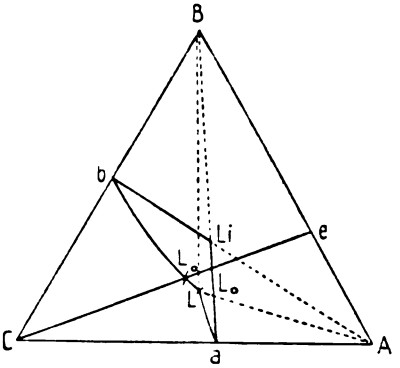
---

[1] A. **438**, 1 (1924). [2] R. **40**, 1 (1921).

[3] Vgl. die Theorie der Allotropie S. 86 u. f.

Digitized by Google

C_A und C_B geben die Konzentrationen von A und B an, in einer Gleichgewichtslösung, also einem Punkt der Linie CL_0'. L_A und L_B geben die



Sättigungskonzentrationen von A und B im *reinen Lösungsmittel* an, gegeben durch die Punkte A und B. G ist eine Konstante, unabhängig vom Lösungsmittel, abhängig von der Temperatur. Die Formel ist nur für den Bereich der verdünnten Lösungen gültig.

Die Smitssche Formel lautet:

$$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_L}{Y_L} f_1 .$$

X_L und Y_L sind Sättigungskonzentrationen in *einer an beiden Isomeren gesättigten Lösung*, in der Figur also durch L dargestellt.

x_L und y_L sind Konzentrationen in einer an der stabilen Komponente gesättigten Gleichgewichtslösung, in der Figur durch L_0 angegeben. f_1 ist ein Proportionalitätsfaktor, welcher für verschiedene Lösungsmittel nicht konstant zu sein braucht, welcher aber bei der Übergangstemperatur der beiden Komponenten für jedes Lösungsmittel = 1 wird. Falls die Gesetze der verdünnten Lösungen gültig sind, so wird f_1 auch unabhängig vom Lösungsmittel.

Ist nun die Lage der Isothermen eine derartige, wie in der Figur angegeben ist, so würde die van't Hoffsche Formel aussagen, daß der Stoff A die stabile Form wäre, weil die Linie Ce die Linie aL_t schneidet, während in Wirklichkeit der Stoff B stabil ist, weil die Linie Ce in Wirklichkeit die Isotherme bL schneidet, was auch unmittelbar aus der Smitsschen Formel folgt.

Im allgemeinen wird man finden, daß der ideale Fall nicht der Wirklichkeit entspricht, die Isothermen weichen mehr oder weniger von der idealen Gestalt ab und deshalb ist es richtiger, nicht die Punkte a und b, wie es die van't Hoffsche Formel verlangt, sondern wie die Smitssche Formel es fordert, den Punkt L zu bestimmen.

Es ist klar, daß es zur Entscheidung der Frage, welches Isomere das stabile sei, nur auf die relative Lage von L_0 und L ankommt und nicht auf die Lage von a und b, L_0 gegenüber.

Digitized by Google

Aus dem hier gegebenen Beispiel wird wohl vollkommen ersichtlich sein, daß die van't Hoffsche Formel leicht zu fehlerhaften Schlüssen führen kann, indem die Smitssche Formel allgemein gültig ist.

Wenn Prof. Dimroth sagt, daß die Prüfung auf Stabilität in der Weise geschieht, daß man wechselseitig sich umlagernde Isomere mit einer zur Lösung unzureichenden Menge eines Lösungsmittels zusammenbringt und nach völliger Einstellung aller Gleichgewichte prüft, welcher der beiden Isomeren Bodenkörper ist, so kann ich ihm in der Exaktheit der Methode völlig beistimmen, doch ist dieses eben nicht die Prüfung der van't Hoff-Dimrothschen Formel, sondern vielmehr die von Smits: wird hier doch die Lage von L_0 auf der wirklichen Isotherme bestimmt. Was die experimentellen Ergebnisse von Bamberger und seinen Schülern betrifft, so möchte ich nur hervorheben, daß die Tatsachen, so wie sie von Bamberger mitgeteilt werden, doch unvollständig sein müssen, sonst würde es mit der theoretischen Begründung unserer Wissenschaft schlimm aussehen. Daß jedoch die experimentelle Lösung dieser Frage schwer sein kann, will ich gern zugeben.

Zum Schluß möchte ich noch einiges bemerken über den „effet très marqué" der Salzsäure auf die Haltbarkeit der Lösungen des Benzoylcamphers. Bei der Polarisationsmethode, welcher ich deshalb den Vorzug gab, weil sie mir besser übereinstimmende Resultate lieferte als die Titrationsmethode, bemerkte ich alsbald, daß Spuren basisch reagierender Stoffe großen Einfluß auf die Umlagerungen Enol-Keto ausüben; schon beim Gebrauch von gewöhnlichem Glas war dieser schon bemerkbar. Da das ursprüngliche Polarisationsrohr aus Glas bestand, wurde dieser Umstand sehr störend; ich konnte keine konstante Ablesung erzielen. Ich bin deshalb dazu übergegangen, eine Spur Säure (Salzsäure) hinzuzufügen. Dies hatte den bemerkenswertesten Erfolg, weil ich jetzt sehr gut übereinstimmende Resultate erzielte. Wäre dies nicht der Fall gewesen, so würden die mitgeteilten $\alpha - X$-Figuren keinen Wert gehabt haben.

Auch beim Aufarbeiten von gebrauchten Lösungen auf Benzoylcampher habe ich den hemmenden Einfluß der Säure feststellen können. Hat man nämlich eine gesättigte ätherische Lösung von Benzoylcampher, so krystallisieren hieraus, beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels, große Enol-oktaeder. Fügt man nun eine Spur Piperidin hinzu, so bekommt man ausschließlich die Enolform. Fügt man jedoch eine Spur Salzsäure hinzu, so treten alsbald auch Ketokrystalle auf. Die Erklärung ist eine einfache: Im ersten Falle wird fortwährend das innere Gleichgewicht aufrecht erhalten, die Zusammensetzung der Lösung bleibt also dieselbe und es scheidet sich fortwährend die stabile Enolform aus; im zweiten Falle wird der eine Komponent so lange ausgeschieden, bis die Lösung an beiden Formen gesättigt wird, sie treten alsdann neben einander auf. Treten Verzögerungen ein, so sieht man während einiger Zeit nur die Ketoform entstehen.

Die hemmende Wirkung der Säure wird wohl darin ihre Ursache finden, daß sie Spuren positiven Katalysators aus dem Wege schafft.

Gouda, Februar 1925.

Digitized by Google

Die Konstitution des Catechins;

von *Karl Freudenberg, Hans Fikentscher* und *Wilhelm Wenner.*

19. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.[1])

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 1. März 1925.)

Die bisherigen Ergebnisse unserer Arbeiten am Catechin lassen sich in wenigen Sätzen zusammenfassen:

1. Die Tetramethyläther von Catechin und Epicatechin ergeben bei der reduktiven Aufspaltung ein α,γ-Diphenyl-propanderivat, das Phenol I.[2]) Von den sechs danach noch möglichen Formeln werden zwei ausgeschlossen durch die Feststellung, daß

2. Catechin und Epicatechin sich ineinander umlagern lassen und dabei alle stereoisomeren Formen liefern — und nur diese — wie sie bei einer Substanz mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu erwarten sind.[3])

3. Die vier verbleibenden Formeln für das diastereomere Paar Tetramethyl-catechin und -epicatechin werden auf die Strukturbilder III und IV beschränkt durch die Feststellung, daß die beiden asymmetrischen Zentren benachbarte Ringglieder im Heterocyklus sind (cis-trans-Isomerie).[4])

Der Beweis stützt sich auf das unterschiedliche Verhalten der Toluolsulfosäureester der beiden Tetramethyläther gegenüber Hydrazin. Beim Tetramethyl-*epicatechin* stehen die durch Druck hervorgehobenen Elemente des Wassers in cis-Stellung, denn die besagte Reaktion führt glatt zu einem Tetramethyl-anhydro-epicatechin V oder VI; das Tetramethyl-*catechin* ist das

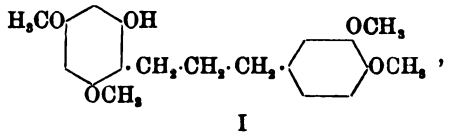
[1]) 18. Mitteilung A. **441**, 157 (1925). In der vorliegenden Arbeit hat die Darstellung des Epicatechins und der Semicarbazone des Cumaranons XVII Herr Fr. Kremp bearbeitet, während bei der Bereitung der Diphenyl-propanderivate Herr E. Cohn mitgewirkt hat. Die Mikroanalysen nach Pregl hat, wie in früheren Arbeiten, Herr Fr. Blümmel ausgeführt. Den genannten Herren sagen wir für ihre wertvolle Hilfe unseren besten Dank.

[2]) Literaturzusammenstellung: A. **441**, 167 (1925); ferner diese Arbeit.

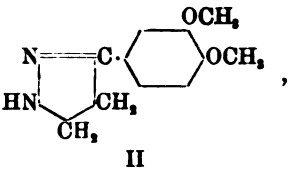
[3]) A. **437**, 274 (1924). [4]) A. **441**, 157 (1925).

Digitized by Google

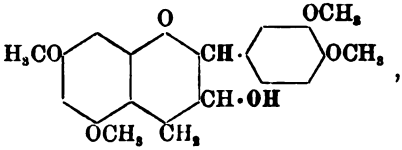
zugehörige trans-Isomere, weil sein Toluolsulfoester mit Hydrazin anormal reagiert unter Zerreißung des Kohlenstoffgefüges und Bildung von Phloroglucin-dimethyläther und Pyrazolin II.[1]) Mit Chinolin wird zwar ein Anhydroderivat erhalten, aber es hat eine Umlagerung im Kohlenstoffgerüst erlitten und kann weder V noch VI sein.[2])



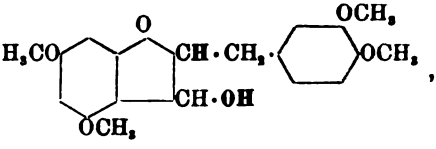
I



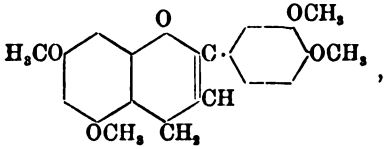
II



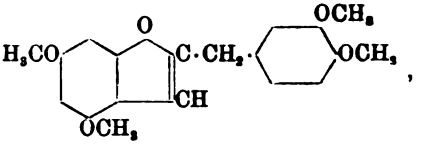
III



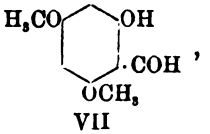
IV



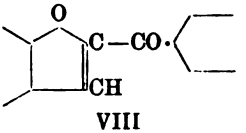
V



VI



VII



VIII

Die vorliegende Mitteilung ergänzt zunächst die experimentellen Unterlagen für die unter 3. ausgesprochenen Behauptungen: Tetramethyl-anhydro-*epicatechin* (V oder VI) liefert bei der reduktiven Aufspaltung das längst bekannte α,γ-Diphenyl-propanderivat I, während das Anhydroderivat des Tetramethyl-*catechins* zu einem Isomeren führt, vielleicht einem α,β-Diphenyl-propanderivat. Zwischen den Formeln V und VI für das Tetramethyl-anhydro-epicatechin konnte durch die Synthese von VI entschieden werden. Phloroglucinaldehyd-dimethyläther (VII) und ω-Bromaceto-veratron lassen sich zum Cuma-

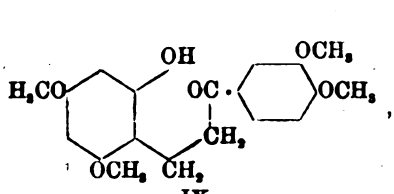
[1]) A. **436**, 286 (1924); **440**, 36 (1924).

[2]) A. **441**, 159 (1925).

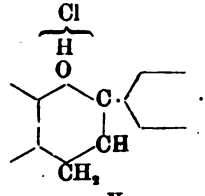
Digitized by Google

ron VIII kondensieren, das zum Cumaron VI reduziert wird. Dieses ist vom Epicatechinderivat verschieden, so daß nur noch das Flaven V für das Tetramethyl-anhydro-epicatechin übrig bleibt.

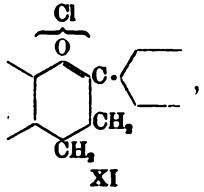
Daß dies zutrifft, läßt sich beweisen. Tetramethyl-anhydro-epicatechin (V) wird in feuchter Eisessiglösung in der Kälte langsam, in der Hitze sofort an der Sauerstoffbrücke aufgespalten. Dabei entsteht das Hydrochalkon IX, die Reaktion vollzieht sich also unter Wasseraufnahme.



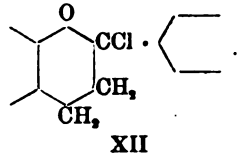
IX



X



XI



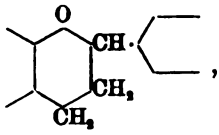
XII

Das bei der Ringöffnung entstehende Hydrochalkon IX wird synthetisch durch Hydrierung des zugehörigen von R. Robinson und seinen Mitarbeitern[1]) beschriebenen Chalkons gewonnen.

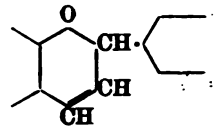
Das synthetische und aus Epicatechin gewonnene Hydrochalkon IX wie auch das Tetramethyl-anhydro-epicatechin selbst (V) bilden in indifferenten Lösungsmitteln mit Chlorwasserstoff ein und dasselbe Hydrochlorid, das in prächtigen, scharlachroten Nadeln krystallisiert und sogar in wäßriger Lösung beständig ist. Es kann nach X, besser nach XI formuliert werden, während die dritte denkbare Formel XII der Färbung nicht Rechnung trägt. Mit Platin und Wasserstoff wird das Hydrochlorid in Eisessig glatt entfärbt und zum Tetramethoxy-flavan XIII hydriert, das bereits früher aus dem Flaven V vom Epicatechin her gewonnen war.[2]) Unser aus

[1]) D. D. Pratt, R. Robinson u. P. N. Williams, Soc. 125, 206 (1924).
[2]) A. 441, 157 (1925).

Digitized by Google



XIII



XIV

synthetischem Hydrochalkon IX über das Hydrochlorid gewonnene Flavan stimmt damit überein. Diese Synthese aus IX beweist zugleich, daß für das Flaven die Formel V und nicht etwa eine *Δ*-Isomere XIV zutrifft.

Der Tetramethyläther des Epicatechins und damit auch des Catechins hat die Formel III.

Die merkwürdigen Umwandlungen des Tetramethyl-*catechins* (III, die Elemente des Wassers in trans-Stellung) harren noch der Aufklärung. Sie haben uns veranlaßt, der Formel IV vorübergehend den Vorzug vor Formel III zu geben. Das Tetramethyl-anhydro-catechin, das mit V struktur-isomer ist, dürfte Ringverengerung erlitten haben und könnte ein Tetramethoxyphenyl-methyl-cumaron sein. Die Bildung des Pyrazolins II läßt sich erklären, wenn XIV als eine mit dem Hydrazin reagierende Zwischenstufe bei der Wasserabspaltung aus III (trans) angenommen wird.

Die Catechinformel XV, die dem Tetramethyläther III zugrunde liegt, hat zuerst A. G. Perkin[1]) neben einer zweiten ähnlichen diskutiert, später aber unter dem Einflusse von Kostanecki wieder in Frage gestellt.[2]) Dieser hat einer Formel den Vorzug gegeben[3]), in der sich das Catechin als Diphenylmethanderivat darstellt. Pflanzenchemische Betrachtungen haben später K. Freudenberg[4]) zu der Vermutung geführt, daß ein näherer Zusammenhang, als ihn Kostanecki annahm, mit den Flavonfarbstoffen und Anthocyanidinen bestehen müsse, der sich vor allem in einem gemeinsamen Kohlenstoffgerüst ausprägen sollte. Dies konnte bewiesen werden. Daß aber die Verwandtschaft mit den Anthocyanidinen, insbesondere dem Cyanidin XVI, so nahe ist und sich sogar auf

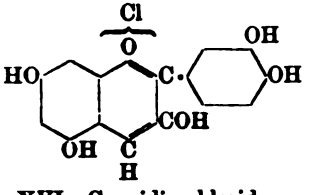
[1]) A. G. Perkin u. E. Yoshitake, Soc. 81, 1160 (1902); A. G. Perkin, Soc. 87, 404 (1905).

[2]) A. G. Perkin u. A. E. Everest, The natural organic colouring matters, London 1918, S. 464.

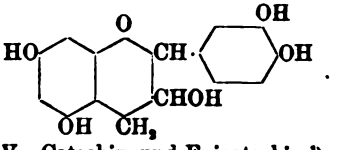
[3]) B. 39, 4007 (1906). [4]) B. 53, 1416 (1920).

Digitized by Google

das Ringsystem und die Lage des Carbinols erstreckt, geht über die ursprüngliche Voraussage hinaus und offenbart einen tiefen pflanzenphysiologischen Zusammenhang.



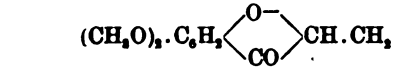
XVI Cyanidin-chlorid.



XV Catechin und Epicatechin.[1])

Für die Chemie der Gerbstoffe erhebt sich zunächst die Frage, welche Umstände die Neigung des Catechins zur Selbstkondensation verursachen, und in welcher Weise die Forschung vorzugehen hat, wenn sie von hochkondensierten Produkten auf den Stammkörper zurückschließen will. Hierfür wird das irreversible System Catechin → Catechugerbstoff → Catechurot eine gute Unterlage bilden, da in diesem Falle im Gegensatz zu den meisten anderen kondensierten Gerbstoffen nicht nur der hochkondensierte amorphe Gerbstoff und sein Rot, sondern auch der krystalline Grundkörper, das Catechin, bekannt ist.

Anhangsweise sei erwähnt, daß nunmehr auch die Synthese des Tetramethoxy-oxy-diphenylpropans I gelungen ist. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung des Cumaronderivates VI. Es wurde mit den aus Tetramethyl-catechin und -epicatechin bereiteten Präparaten[2]) in Form der p-Nitrobenzoylverbindung identifiziert. Zu unseren früheren Belegen für das Kohlenstoffgerüst im Catechin und Epicatechin ist also ein neuer gekommen, ganz abgesehen von den oben geschilderten Versuchen. Dies genüge als Ergänzung unserer letzten Antwort an Herrn M. Nierenstein.[3]) — Versuche, das unlängst beschriebene[4]) Tetramethoxy-benzyl-cumaranon



(XVII)

[1]) Anm. bei der Korrektur. Wir sind damit beschäftigt, die hier angeschriebene Reaktion durchzuführen. Die Hydrierung des Tetramethyl-luteolidin-chlorids (R. Robinson) zum Tetramethyl-desoxy-epicatechin (XIII) ist bereits gelungen.

[2]) Mit E. Cohn, B. 56, 2127 (1923); zusammengestellt A. 441, 167 (1925).

[3]) A. 441, 167 (1925). [4]) A. 441, 171 (1925).

Digitized by Google

nach L. Wolff zu reduzieren, haben lediglich zur Gewinnung von zwei isomeren Semicarbazonen geführt. — Für die Darstellung des Trimethyl-catechons von St. Kostanecki und J. Tambor[1]) wird eine ergänzende Vorschrift mitgeteilt, desgleichen für das in einem anderen Zusammenhange benötigte Trinitro-phloroglucin.[2])

Die Mikroanalyse der methoxylreichen Substanzen machte gelegentlich Schwierigkeiten, die überwunden wurden, als hinter der Substanz ein 3 cm langer Platinstern eingelegt wurde. Zu dem Zwecke muß das Rohr und das Stativ entsprechend verlängert werden.

Versuche.

2-(3',4'-Dimethoxy-benzoyl)-4,6-dimethoxy-cumaron[3]) (VIII) (Fikentscher).

Die Synthese entspricht ungefähr dem von E. Rap[4]) für die Bereitung des 2-Benzoyl-cumarons angewendeten Verfahren. Das zur Synthese nötige Bromaceto-veratron[5]) wurde aus seiner stark eingeengten Lösung in Chloroform durch Zusatz von Methylalkohol zur Krystallisation gebracht.

1,8 g Phloroglucinaldehyd-dimethyläther[6]) werden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und 5 Minuten mit 1,5 g Kaliumcarbonat gekocht. Zur dunklen Mischung werden 2,6 g Bromaceto-veratron zugegeben, das Kochen wird noch 45 Minuten fortgesetzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit 100 ccm Wasser versetzt, dabei scheidet sich das Rohprodukt (3 g) mit fast quantitativer Ausbeute ab. Es wird mit wenig Alkohol ausgekocht und mehrmals abwechselnd aus viel Eisessig und aus wenig Chloroform durch Zusatz von Methylalkohol umkrystallisiert. Derbe, glitzernde Krystalle von schwach gelblicher Färbung. Schmelzp. 166°.

0,1709 g Subst.: 0,4160 g CO_2, 0,0830 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_6$ (342,2)	Ber.	C 66,66	H 5,30
	Gef.	„ 66,41	„ 5,43.

[1]) B. 35, 1869 (1902).
[2]) R. Benedikt, B. 11, 1374 (1878).
[3]) Nomenklatur nach Stelzner, Lit.-Reg. I, S. 1258.
[4]) G. 25, II, 285 (1895).
[5]) C. Mannich u. Fr. Hahn, B. 44, 1549 (1911).
[6]) Bereitung weiter unten.

Digitized by Google

2-(3',4'-Dimethoxy-benzyl)-4,6-dimethoxy-cumaron (VI) (F.).

Die Reduktion des vorstehenden Cumarons mit Natrium und Alkohol führt nicht wie beim Benzoyl-cumaron selbst bis zum Benzyl-cumaran[1]), sondern nur bis zum Benzyl-cumaron. Da die Reduktionswirkung bei der Temperatur des siedenden Äthylalkohols zu schwach ist, wurde Amylalkohol angewendet.

Zu der bis zum Sieden erhitzten Lösung von 2 g Tetramethoxy-benzoyl-cumaron (VIII) in 70 ccm Amylalkohol werden in einem Kölbchen mit Rückflußkühlung 2 g metallisches Natrium auf einmal zugegeben; das Kölbchen wird weiter auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich alles Natrium umgesetzt hat. Nach Zusatz von etwa 100 ccm Wasser wird der Amylalkohol unter vermindertem Druck abdestilliert. Aus der hinterbleibenden wäßrig-alkalischen Lösung scheidet sich ein hellgefärbtes, in der Kälte erstarrendes Öl ab.

Aus Äthylalkohol werden weiße Krystallnadeln erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzp. 91—92° zeigen. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt nur 0,8 g konz. Schwefelsäure erzeugt eine tief rotviolette Färbung. Die Analysen stimmen auf das entsprechende Cumaron, nicht auf das Cumaran.

0,1176 g Subst.: 0,3001 g CO_2, 0,0658 g H_2O. — 8,248 mg Subst.: 20,982 mg CO_2, 4,543 mg H_2O.

Cumaran:

$C_{19}H_{22}O_5$ (330,33) Ber. C 69,06 H 6,72.

Cumaron (VI):

$C_{19}H_{20}O_5$ (328,3) Ber. C 69,49 H 6,14

Gef. „ 69,62, 69,40 „ 6,26, 6,16.

Alle Versuche, das Cumaron VI zum Cumaran zu reduzieren, führten nur zu uneinheitlichen Ölen neben viel Ausgangsmaterial. Gegen reduktive Ringaufspaltung mit Natrium und Alkohol zeigt sich also das Tetramethoxy-benzylcumaron außerordentlich beständig.

Bei der Einwirkung von Brom in Eisessig oder Chloroform tritt eine anfangs rasch wieder verschwindende Blaufärbung der Lösungen ein, die nach Zugabe von mehr als 1 Mol Brom bestehen bleibt und bis in Indigoblau übergeht. Die

[1]) R. Stoermer, C. W. Chydenius u. E. Schinn, B. 57, 72 (1924).

Digitized by Google

gleiche Farberscheinung bewirkt Kaliumpermanganat und in Benzol Phosphorpentachlorid. Das durch die Einwirkung von 1 Mol Brom entstehende Produkt krystallisiert aus Eisessig und wenig Wasser in weißen Nädelchen, die bei 141—142° unter Zersetzung und Blauschwarzfärbung schmelzen.

4,965 mg Subst.: 10,168 mg CO_2, 2,219 mg H_2O. — 5,498 mg Subst.: 2,490 mg AgBr.

$C_{19}H_{19}O_5Br$ (407,2)	Ber.	C 56,02	H 4,76	Br 19,63
	Gef.	„ 55,87	„ 5,00	„ 19,27.

Wie die Analyse zeigt, ist nur ein Bromatom in das Molekül eingetreten; es findet also Substitution, keine Addition statt. Dieser Befund spricht ebenfalls dafür, daß im Tetramethoxy-benzyl-cumaron der Cumaronring vollständig aromatischen Charakter trägt.

p-Nitrobenzoat des 2-Oxy-4,6,3',4'-Tetramethoxy-α,γ-diphenyl-propans (I) (F.).

Die nach Abscheidung des Tetramethoxy-benzyl-cumarons hinterbleibende alkalische Lösung enthält ein Gemisch von Phenolen, das nach dem Ansäuern ausgeäthert, nach dem früher angewendeten Verfahren[1]) einer zweiten Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen und mit p-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt wurde. Nach zweimaliger Krystallisation aus Aceton lag der Schmelzpunkt des Nitrobenzoats bei 137°, also wenige Grade unter dem aus Catechin gewonnenen Produkte. Die Mischprobe zeigte keine Depression.

Ringöffnung des Tetramethyl-anhydro-epicatechins (V) *zu [β-(2-Oxy-4,6-dimethoxy-phenyl)-äthyl]-[3',4'-dimethoxy-phenyl]-keton* (Hydrochalkon IX) (F.).

Wird Tetramethyl-anhydro-epicatechin in Eisessiglösung einige Zeit stehen gelassen oder kurz aufgekocht, so tritt am Ringsauerstoff Hydrolyse ein und es resultiert in der Hauptsache das in der Überschrift genannte Oxy-tetramethoxy-hydrochalkon IX. Man fällt mit Wasser, löst das Hydrochalkon in verdünnter Lauge, filtriert und fällt es durch Säure aus. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man lange,

[1]) B. 56, 2129 (1923); A. 441, 167 (1925).

Digitized by Google

weiße Stäbchen vom Schmelzp. 137,5°. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit heller, orangegelber Farbe. Sie ist identisch mit dem nach der weiter unten mitgeteilten Vorschrift synthetisierten Hydrochalkon IX, was sich aus Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Krystallform und chemischem Verhalten ergibt.

5,923 mg Subst.: 14,227 mg CO_2, 3,528 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_6$ (346,2)	Ber. C 65,89	H 6,41
	Gef. „ 65,53	„ 6,66.

Durch Methylierung von 0,4 g dieses Phenols in Methylalkohol mit 4 ccm Dimethylsulfat und 5 ccm 50-proc. Kalilauge und Umkrystallisieren des alkali-unlöslichen Produktes aus Methylalkohol wurde das Pentamethoxy-hydrochalkon in farblosen schweren Krystallen erhalten, die wie das bereits früher beschriebene[1]) synthetische Produkt bei 113—114° schmelzen und mit diesem gemischt keinerlei Schmelzpunktsdepression ergeben.

6,303 mg Subst.: 15,315 mg CO_2, 3,875 mg H_2O.

$C_{20}H_{24}O_6$ (360,2)	Ber. C 66,66	H 6,72
	Gef. „ 66,30	„ 6,88.

Hydrochlorid des Tetramethyl-anhydro-epicatechins (XI) (F.).

Aus der Lösung der Tetramethylverbindung V (5,7,3',4'-Tetramethoxy-flaven) in wenig Benzol oder Chloroform oder in viel Äther fällt beim Durchleiten von Chlorwasserstoffgas ein je nach der Krystallgröße heller oder dunkler, satt rot gefärbter, krystallinischer Niederschlag, der leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in Chloroform, dagegen unlöslich in Äther. Er läßt sich daher durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther sehr leicht reinigen. Aus wäßriger Lösung wird er durch konzentrierte Salzsäure langsam in rhombischen Nädelchen gefällt. Aus heißer, verdünnter Salzsäure krystallisiert er in derben, spießigen Krystalldrusen. Der Schmelzpunkt liegt wie bei dem aus dem Hydrochalkon IX auf gleiche Weise dargestellten synthetischen Oxoniumsalz bei raschem Erhitzen bei 161—162° unter Zersetzung. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

[1]) A. 441, 180 (1925), der damals angegebene Schmelzp. 110° stieg bei erneuter Krystallisation auf 113—114°.

Digitized by Google

4,699 mg Subst.: 10,740 mg CO_2, 2,375 mg H_2O. — 7,944 mg Subst.: 3,040 mg AgCl.

$C_{19}H_{21}O_5Cl$ (364,6)	Ber. C 62,56	H 5,87	Cl 9,76
	Gef. „ 62,35	„ 5,66	„ 9,47.

Die Analyse deutet auf ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol Chlorwasserstoff an das Tetramethyl-anhydro-epicatechin (V), doch gelang es bisher nicht, dieses durch Salzsäureabspaltung zurückzuerhalten. Die durch Alkali in Freiheit gesetzte, nur schwach gefärbte, nichtkrystallinische Base liefert mit Säure das Salz zurück. Mit Natriumbisulfitlösung oder Zink und Eisessig tritt sofort Entfärbung ein.

Wird das Hydrochlorid in Eisessiglösung in Gegenwart von Platin mit Wasserstoff behandelt, so krystallisiert aus der farblos gewordenen Flüssigkeit auf Wasserzusatz das schon beschriebene [1]) Tetramethyl-desoxy-epicatechin XIII (5,7,3',4'-Tetramethoxy-flavan) vom Schmelzp. 111—112° aus.

Phloroglucin-dimethyläther [2]) (Wenner).

Die Lösung von 20 g auf dem Wasserbad entwässerten Phloroglucins in 250 ccm absolutem Methanol wird bei 20° (Kühlung!) mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt (4—5 Stunden). Danach wird ½—1 Stunde zum Sieden erhitzt bis nur noch wenig Chlorwasserstoff entweicht. Danach wird wieder bei 20° gesättigt und 12 Stunden hingestellt. Der Alkohol wird bei Unterdruck verjagt, der Rückstand in Äther gelöst, mit wenig Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherrückstand wird bei 10 mm Druck in einen Anschützkolben hineindestilliert. Bei 161—164° geht fast alles über. Nach erneuter Destillation wird ein im Kolbenansatz bald erstarrendes, fast farbloses Öl erhalten (17—18 g). Die Rückstände der Destillation (zweckmäßig aus verschiedenen Aufarbeitungen gesammelt) werden wie frisches Phloroglucin erneut methyliert und ergeben nochmals 1—2 g Dimethyläther. Die Gesamtausbeute beläuft sich also auf 75—80 Proc. der Theorie.

Phloroglucinaldehyd-dimethyläther (VII) (W.).

Die bisher günstigste Vorschrift [3]) läßt sich wie folgt verbessern. Zur Lösung von 10 g Phloroglucin-dimethyläther in 120 ccm wasserfreiem Äther werden 8—10 g wasserfreie Blausäure gegeben. Anfangs wird unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff eingeleitet, bis nach

[1]) A. 441, 166 (1925).

[2]) J. Pollack, M. 18, 736 (1897); D. D. Pratt u. R. Robinson, Soc. 125, 193 (1924).

[3]) Ebenda.

Digitized by Google

etwa 1 Stunde die über dem Iminchlorid stehende Lösung klar geworden ist. Man läßt die Mischung noch etwa 12 Stunden stehen, dekantiert das Chlorid mit Äther und versetzt mit 200—300 ccm heißem Wasser. Beim Erkalten fällt die Hauptmenge des Aldehyds als ein in der Kälte erstarrendes Öl aus. Das Filtrat wird kurz aufgekocht und liefert beim Eiskühlen eine zweite Portion. Bei weiterer Wiederholung der Operation krystallisiert das von Pratt und Robinson beschriebene höher schmelzende Nebenprodukt aus. Die aus den beiden ersten Aufarbeitungen stammenden Hauptportionen werden in 20 ccm Methanol warm gelöst. Auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung krystallisiert aus der erkaltenden Lösung, die langsam weiter mit Wasser verdünnt wird, der gesuchte Aldehyd nahezu farblos aus. Ausbeute 6—7 g. Schmelzp. 70°.

Chalkon, (2-Oxy-, 4,6-dimethoxystyryl)(3',4'-dimethoxyphenyl)-keton (W.).

Die Vorschrift von D. D. Pratt, R. Robinson und P. N. Williams[1]) wurde in einigen Punkten abgeändert.

4 g Phloroglucin-aldehyd-dimethyläther und 4 g Acetoveratron[2]) werden in 20 ccm Methanol heiß gelöst und mit einer heißen Lösung von 7 g Natriumhydroxyd in 10 g Wasser versetzt. Die Mischung bleibt eine Woche bei Zimmertemperatur stehen. Die ganze Masse wird mit 2n-Essigsäure neutralisiert. Das Chalkon wird aus nahezu 200 ccm Äthylalkohol umkrystallisiert. Zersetzungspunkt etwa 174°. Ausbeute 4 g.

Hydrochalkon (IX), *[β-(2-Oxy-4,6-dimethoxy-phenyl)-äthyl]-[3',4'-dimethoxy-phenyl]-keton* (W.).

1 g Chalkon wird in 100 ccm Methanol warm gelöst und bei Gegenwart von 0,5 g Platinmohr hydriert. Wenn die Hydrierung sofort begonnen wird, fällt das Chalkon aus der erkaltenden Lösung nicht mehr aus. Unter Entfärbung wird 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Die vom Platin abfiltrierte Lösung wird bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Nachträglich wird mehr Wasser zugegeben. Farblose Nadeln, die aus wenig Methanol umkrystallisiert werden. Schmelzp. 137°.

5,501 mg Subst.: 13,288 mg CO_2, 3,329 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_6$ (346,2)	Ber. C 65,89	H 6,41
	Gef. „ 65,80	„ 6,76.

Das Hydrochalkon ist in verdünnten Alkalien leicht löslich. Aus Benzol fällt durch Chlorwasserstoffgas sofort das

[1]) Soc. 125, 206 (1924).
[2]) C. Mannich, Ar. 248, 137 (1910).

Digitized by Google

tief rote Oxoniumsalz, das wie das Hydrochlorid des Tetramethyl-anhydro-epicatechins (XI) umkrystallisiert wird und mit diesem in jeder Hinsicht übereinstimmt. Zersetzungsp. 161—162° (Mischprobe).

6,420 mg Subst.: 2,560 mg AgCl.

$C_{19}H_{21}O_6Cl$ (364,6) Ber. Cl 9,73 Gef. 9,86.

Synthetisches 5,7,3',4'-Tetramethoxy-flavan (Tetramethyl-desoxy-epicatechin, XIII) (W.).

Das synthetische Hydrochlorid wird in Eisessiglösung mit Platin und Wasserstoff hydriert. Sobald die rote Farbe verschwunden ist, wird filtriert, mit Wasser gefällt und aus Methanol umkrystallisiert. Schmelzp. 111—112°; mit dem aus Tetramethyl-anhydro-epicatechin[1]) oder dessen Hydrochlorid[2]) durch Hydrierung gewonnenen Tetramethyl-desoxy-epicatechin zeigt sich das synthetische Präparat identisch (Mischprobe).

6,170 mg Subst.: 15,660 mg CO_2, 3,880 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_6$ (330,3) Ber. C 69,06 H 6,72

Gef. „ 69,24 „ 7,04.

Reduktive Aufspaltung von Tetramethyl-anhydro-epicatechin[3]) (V) (E. Cohn).

Die Reaktion verläuft genau wie beim Tetramethyl-catechin. Das Nitrobenzoat des Phenols (I) schmolz bei 141—142° (Mischprobe).

Aufspaltung von Tetramethyl-anhydro-catechin[4]) *zu einem Phenol* (isomer mit I) (C.).

Die Reaktion verläuft bis zur Abscheidung des Nitrobenzoats wie in den obigen Fällen. Statt des Nitrobenzoats vom Schmelzp. 141—142° krystallisiert aus dem Äther — etwas langsamer als das andere — ein Produkt von hellerer Farbe, das aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Nadeln, Schmelzpunkt 108—109°.

[1]) A. 441, 166 (1925). [2]) S. oben.

[3]) B. 56, 2127 (1923); A. 441, 167 (1925).

[4]) J. Drumm, M. Mac Mahon, H. Ryan, Proc. Irish. Akad. 36, Sect. B, 41 (1923), 149 (1924); mit Fikentscher u. Harder, A. 441, 159 (1925).

Digitized by Google

4,364 mg Subst.: 10,354 mg CO_2, 2,351 mg H_2O. — 2,766 mg Subst.: 5,353 mg AgJ. — 0,1216 g Subst.: 3,1 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{32}H_{32}O_6N$ (481,36)	Ber. C 64,84	H 5,65	OCH_3 25,79	N 2,91
	Gef. „ 64,73	„ 6,03	„ 25,58	„ 3,02.

Das Nitrobenzoat wurde direkt in die Methylverbindung übergeführt.[1]) Mit sehr guter Ausbeute entstand ein aus Methylalkohol krystallisierendes, bei 104—105° schmelzendes Produkt, das mit dem früher beschriebenen Pentamethoxy-α,γ-diphenyl-propan vom Schmelzp. 87—88° isomer ist.

4.581 mg Subst.: 11,614 mg CO_2, 3,210 mg H_2O.

$C_{20}H_{26}O_5$ (346,31)	Ber. C 69,33	H 7,57
	Gef. „ 69,16	„ 7,84.

Trimethyl-catechon (C.).

St. v. Kostanecki und J. Tambor[2]) machen in ihrer knapp gehaltenen Vorschrift keine Angaben über die Ausbeute. 4 g Tetramethylcatechin werden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach dem Erkalten, bevor die Krystallisation beginnt, mit einer Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in 60 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Die Lösung erwärmt sich ein wenig. Nach 24 Stunden wird mit viel Wasser versetzt und das ausgefallene Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 10 Proc. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 210—211° unter Zersetzung. Die Mutterlaugen werden im Vakuum eingeengt und ergeben noch eine zweite, sehr geringe Fraktion.

Die Semicarbazone des 2-(3',4'-Dimethoxy-benzyl)-4,6-dimethoxy-cumaranons, XVII[3]) (Fr. Kremp).

Die Lösung von 2 g Cumaranon (XVII), 4 g Semicarbazid-chlorid und 4 g wasserfreiem Natriumacetat in 80 ccm 96-proc. Alkohol wird 40 Stunden gekocht, vom Natriumchlorid abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals aus Methanol umkrystallisiert. Feine Nadeln von schwach gelber Farbe. Schmelzp. 171°. Ausbeute 1,5 g. Zur Analyse wurde bei 1 mm Druck und 80° getrocknet.

5,635 mg Subst.: 0,5253 ccm N (16°, 757 m).

$C_{20}H_{23}O_6O_3$ (401,2) Ber. N 10,48 Gef. N 10,97.

Wird 1 g dieses Semicarbazons mit der Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht (Bad 120°), so bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols ein sandiger Rückstand, der mehrmals aus Methanol umkrystallisiert wird. Schmelzp. 155° unter Zersetzung. Gelbliche Prismen. Ausbeute 0,4 g.

---

[1]) Vgl. A. 441, 167 (1925).

[2]) B. 35, 1869 (1902); vgl. 35, 1670 (1902). [3]) A. 441, 171 (1925).

Digitized by Google

2,918 mg Subst. bei 1 mm und 80° getrocknet: 0,2724 ccm N (16°, 763 mm).

$C_{20}H_{28}O_8N_8$ (401,2) Ber. N 10,48 Gef. N 11,07.

Es gelang nicht, die Semicarbazone nach L. Wolff zu reduzieren, da bei energischer Behandlung Ringöffnung eintrat.

Trinitro-phloroglucin (Fikentscher).

Die Vorschrift von R. Benedikt[1]) wird mit mehrfachen Änderungen folgendermaßen angewendet. Die Lösung von 4,8 g Kaliumnitrit in 15 bis 20 ccm Wasser wird in einer Kältemischung unter 0° abgekühlt und langsam unter dauernder Kühlung mit der lauwarmen Lösung von 3 g wasserhaltigem Phloroglucin und 3,6 g Eisessig in 40—50 ccm Wasser derart versetzt, daß die Temperatur nicht über 5° steigt. Sodann wird eine konzentrierte wäßrige Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd zugegeben und die Mischung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Der dunkelgrüne Niederschlag des Nitrososalzes wird abgesaugt, erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Da das ungereinigte Salz nicht immer haltbar ist, empfiehlt es sich, keine größeren Mengen auf einmal zu bereiten und es sofort weiter zu verarbeiten.

Die Nitrosoverbindung wird in sehr kleinen Portionen in die mit Eis gekühlte Mischung von 7 ccm konz. Salpetersäure und 6 ccm konz Schwefelsäure eingetragen. Danach wird mit Wasser langsam unter Kühlung auf das 2—3 fache Volumen verdünnt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Krystalle werden aus heißem Wasser mit wenig Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute etwa 3 g Trinitro-phloroglucin = 70 Proc. der berechneten Menge.

[1]) B. 11, 1374 (1878).

Berichtigungen.

Band 440. Seite 222, Zeile 7 von unten ist zwischen „keine" und „Anomalie" das Wort „totale" zu setzen.

Band 441. Seite 72, Zeile 3, die Richtung des Pfeils zwischen den Formeln muß umgekehrt sein.

Seite 82, Zeile 12 von oben: statt „Amino-pyrazol" lies „Amino-isoxazol".

(Geschlossen am 27. März 1925.)

3335

Digitized by Google